

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Avaliação dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito-base
magnésio para bambu**

Miguel Angel Vera Fernández

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área de concentração: Recursos Florestais com opção em:
Tecnologia de Produtos Florestais

**Piracicaba
2010**

Miguel Angel Vera Fernández
Engenheiro Florestal

**Avaliação dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito-base magnésio para
bambu**

Orientador:
Prof. Dr. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área de concentração: Recursos Florestais com opção em:
Tecnologia de Produtos Florestais

**Piracicaba
2010**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Vera Fernández, Miguel Angel

Avaliação dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito-base magnésio para bambu / Miguel Angel Vera Fernández. - - Piracicaba, 2010.
90 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2010.
Bibliografia.

1. Bambu 2. Polpação 3. Processos químicos - Tecnologia de celulose e papel 4
Propriedades físicas do papel - Propriedades mecânicas I. Título

CDD 676.12
V473a

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

À minha mãe **Patricia**, por sempre saber escutar e falar o necessário nos momentos decisivos e tocar nossas vidas com um amor mudo. **Si** llego por lo menos a ser un cuarto de bueno que tú en alguna cosa en mi vida, podre sentirme un hombre realizado. **¡Seguiré tratando! Te amo Pachi.**

Aos meus heróis: músicos, escritores, mulheres, pintores, diretores, poetas, atores, livres pensadores e professores; que escravizam sua vida e deleitam o resto de nós, pobres mortais, com sua arte e dedicação individual...
...Sem vocês não há nem equilíbrio, nem harmonia, nem revolta!

AGRADECIMENTOS

Ao meu irmão caçula Andrés e minha sobrinha Eiling por mostrar-me a fonte da juventude; sem vocês meu espírito teria a mesma idade do meu corpo. Igual aos meus irmãos Alicia e Edward, pela coragem emprestada e apoio, cada sucesso meu é de vocês!

A meus tios Javier, Angel, Clarisa e Betty pelo exemplo, apoio em meus estudos, amizade, carinho e ajuda nos momentos difíceis; ajudaram nos fáceis também com sua eterna companhia, são imortais!

À família Segawa, especialmente a Julie, Rosa, Pedro, Toshi, Andrea e Levi, por me fazer esquecer com boa vontade e uma doce humildade nipo-brasileira as saudades do meu país e familiares.

Ao Brasil por não me receber como a um estrangeiro e me ensinar paciência e tolerância. À USP/ESALQ, Departamento de Ciências Florestais que permitiram a realização desse estudo. Ainda saberei te pagar tudo o que sei nunca vais me cobrar!

Ao Professor Dr. Francides Gomes da Silva Júnior, pelos ensinamentos e orientação, compreensão, confiança, conselhos, tempo e repetidas oportunidades de crescimento, apoio e amizade. Realmente foi marcante ser seu aluno, mestre!

Aos Engenheiros Luis Bonilla, encarregado do projeto e José dos Santos, Vice-Presidente do Grupo Industrial João Santos, pela experiência, exemplo, força, paciência, apoio, respeito e amizade. Adicionalmente agradeço a Sra. Sonia Teles pela colaboração.

Aos Professores Gladys Margarita Mogollón Briceño e Song Wong Park por darem o *start* nesta fase do meu aprendizado e vida. Muito obrigado!

À Regina Buch pela amizade, música, livros, carinho e maçãs de mãe do dia a dia; o LQCE-LEGB não seria o que é sem você!

À minha grande amiga e companheira de mestrado Marileide Gomes da Silva, pelo suporte, alegria, paciência e ânimo. O mundo é seu Fava!

Aos amigos e companheiros de mestrado Lívia Palmeiras, Fabiana Gomes, Francismara Duarte, Tiago Segura, Oscar Bahia, Moises Lobão e Jedi Rosero pelos conselhos, ajuda, paciência e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Química Celulose e Energia “Luiz Ernesto George Barrichello” (LQCE-LEGB) do Departamento de Ciências Florestais da USP/ESALQ, Fernanda, Glaucia, Giovanna, José Martins, Udemilson, Raphael, Felipe e Luis Fernando, pela amizade e colaboração no desenvolvimento desse trabalho.

Ao pessoal do Instituto de Pesquisas Florestais (IPEF), pelo apoio, paciência e bolsa de estudos concedida no começo desta longa e enriquecedora viagem.

Aos irmãos moradores da república Na Rua; Rafael, Andre, Daniel, Guilherme, Leonardo, Luiz Felipe, Matheus, Cícero e os dois Thiagos. Valeu tudo pessoal, serão lembrados sempre!

À Catarina Germuts, Giovana de Oliveira, Eliana Garcia, Silvia Zinsly e demais pessoal da Secretaria do Departamento de Ciências Florestais, Serviço de Pós-Graduação e Divisão de Biblioteca e Documentação da USP/ESALQ, pela atenção e paciência.

Ao Professor Dr. Mario Tomazello Filho e a técnica Maria do Laboratório de Anatomia da Madeira (LAM) do Departamento de Ciências Florestais da USP/ESALQ, onde foram realizadas as análises de fibras na madeira.

Ao Professor Dr. Geraldo Bortoletto Junior e os técnicos Facco e Alex do Laboratório de Ensaio Mecânicos de Madeira e Derivados (LEMMAD) do Departamento de Ciências Florestais da USP/ESALQ, onde foram realizadas as prensagens e acondicionamento das folhas de prova.

À Maria Luiza Otero D'Almeida e Patrícia Kaji Yasumura do Laboratório de Papel e Celulose (LPC) do Centro de Tecnológico de Recursos Florestais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em São Paulo, onde foram feitos os ensaios físicos-mecânicos das folhas-prova.

Ao Professor Cláudio Sansígolo do Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Recursos Naturais da FCA/UNESP, pela assistência e ajuda na formação das folhas-prova.

Ao Grupo Industrial João Santos, em especial as empresas ITAPAGÉ e CEPASA, pela oportunidade de pioneirismo, material e bolsa de estudos concedida.

Á Andrea Baudoin pela ajuda, carinho, paciência, ensinamentos, aventuras e frescor dos últimos meses. Te tiro dos besos... uno por mejilla...

A todos dentro e fora da Universidade, estado e país que colaboraram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho. ¡Gracias!

“**Deficiente**’ é aquele que não consegue modificar sua vida, aceitando as imposições de outras pessoas ou da sociedade em que vive, sem ter consciência de que é dono do seu destino.

‘**Louco**’ é quem não procura ser feliz com o que possui.

‘**Cego**’ é aquele que não vê seu próximo morrer de frio, de fome, de miséria, e só tem olhos para seus míseros problemas e pequenas dores.

‘**Surdo**’ é aquele que não tem tempo de ouvir um desabafo de um amigo, ou o apelo de um irmão. Pois está sempre apressado para o trabalho e quer garantir seus tostões no fim do mês.

‘**Mudo**’ é aquele que não consegue falar o que sente e se esconde por trás da máscara da hipocrisia.

‘**Paralítico**’ é quem não consegue andar na direção daqueles que precisam de sua ajuda.

‘**Diabético**’ é quem não consegue ser doce.

‘**Anão**’ é quem não sabe deixar o amor crescer.

E, finalmente, a pior das deficiências é ser miserável, pois:

‘**Miseráveis**’ são todos que não conseguem falar com Deus.”

Mario Quintana

“Quando me amei de verdade, compreendi que em qualquer circunstância, eu estava no lugar certo, na hora certa, no momento exato. E então, pude relaxar. Hoje sei que isso tem nome... auto-estima.

Quando me amei de verdade, pude perceber que minha angústia, meu sofrimento emocional, não passa de um sinal de que estou indo contra minhas verdades. Hoje sei que isso é... autenticidade.

Quando me amei de verdade, parei de desejar que a minha vida fosse diferente e comecei a ver que tudo o que acontece contribui para o meu crescimento. Hoje chamo isso de... amadurecimento.

Quando me amei de verdade, comecei a perceber como é ofensivo tentar forçar alguma situação ou alguém apenas para realizar aquilo que desejo, mesmo sabendo que não é o momento ou a pessoa não está preparada, inclusive eu mesmo. Hoje sei que o nome disso é... respeito.

Quando me amei de verdade comecei a me livrar de tudo que não fosse saudável... pessoas, tarefas, tudo e qualquer coisa que me pusesse para baixo. De início minha razão chamou essa atitude de egoísmo. Hoje sei que se chama... amor-próprio.

Quando me amei de verdade, deixei de temer o meu tempo livre e desisti de fazer grandes planos, abandonei os projetos megalômanos de futuro. Hoje faço o que acho certo, o que gosto, quando quero e no meu próprio ritmo. Hoje sei que isso é... simplicidade.

Quando me amei de verdade, desisti de querer sempre ter razão e, com isso, errei muitas menos vezes. Hoje descobri a... humildade.

Quando me amei de verdade, desisti de ficar revivendo o passado e de preocupar com o futuro. Agora, me mantenho no presente, que é onde a vida acontece. Hoje vivo um dia de cada vez. Isso é... plenitude.

Quando me amei de verdade, percebi que minha mente pode me atormentar e me decepcionar. Mas quando a coloco a serviço do meu coração, ela se torna uma grande e valiosa aliada. Tudo isso é... saber viver!!!

Charles Chaplin

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
RESUMEN	15
LISTA DE FIGURAS	17
LISTA DE TABELAS	19
1 INTRODUÇÃO.....	21
2 DESENVOLVIMENTO.....	23
2.1 Revisão bibliográfica.....	23
2.1.1 Matérias-primas para produção de polpa celulósica.....	23
2.1.2 Bambu.....	24
2.1.3 Bambusa vulgaris Schrader ex J.C. Wendland.....	26
2.1.4 Produção de polpa celulósica	26
2.1.4.1 Características tecnológicas.....	28
2.1.4.1.1 Processo de polpação soda-antraquinona	28
2.1.4.1.2 Processo de polpação bissulfito-base magnésio (magnefite)	30
2.2 Objetivos.....	32
2.3 Material e métodos	33
2.3.1 Material.....	33
2.3.2 Métodos	34
2.3.2.1 Classificação dos cavacos.....	34
2.3.2.2 Densidade básica e aparente dos cavacos.....	35
2.3.2.3 Caracterização morfológica das fibras	35
2.3.2.4 Composição química da madeira.....	36
2.3.2.5 Processos de polpação	36

2.3.2.5.1 Processo de polpação soda-antraquinona.....	37
2.3.2.5.2 Processo de polpação bissulfito-base magnésio (magnefite).....	38
2.3.2.6 Análises de licores negros ao longo dos processos de polpação.....	39
2.3.2.7 Parâmetros determinados nas polpas	39
2.3.2.8 Propriedades físico-mecânicas das polpas celulósicas.....	40
2.4 Resultados e Discussões.....	42
2.4.1 Caracterização da matéria-prima	42
2.4.2 Processos de polpação.....	45
2.4.3 Análise do processo de polpação através do licor negro	57
2.4.4 Propriedades físico-mecânicas do papel	66
3 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS.....	79
APÊNDICES.....	85

RESUMO

Avaliação dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito-base magnésio para bambu

O presente estudo teve como objetivo avaliar e comparar os processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito base magnésio para *Bambusa vulgaris* Schrad. com 2 anos de idade oriundos de plantios comerciais no Maranhão – Brasil visando a produção de polpa celulósica branqueável e não branqueável (números kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 respectivamente). A matéria-prima foi caracterizada com relação à densidade básica, composição química e dimensões de fibras; para aos processos de polpação avaliou-se o tempo total de cozimento, o fator H, o rendimento bruto, rendimento depurado, teor de rejeitos, carga de reagentes químicos e propriedades físico-mecânicas das polpas. Os resultados obtidos mostram que a matéria-prima apresentou valores típicos para a espécie em questão no que diz respeito à densidade básica, dimensões e índices morfológicos das fibras e composição química. Para o processo de polpação soda-antraquinona os níveis de deslignificação determinados (números kappa) foram obtidos com cargas alcalinas de 15 e 19% (base NaOH) respectivamente e fator H de 1218; para o processo bissulfito base magnésio as polpas celulósicas com os níveis de deslignificação estabelecidos foram obtidas com uma mesma carga de reagentes químicos 26% (base SO_2) e fator H de 1218 para polpas com número kappa 30 ± 2 e 828 para polpas com número kappa 50 ± 2 ; o tempo total de cozimento para o processo soda-antraquinona necessário para obtenção das polpas celulósicas desejadas são, em média, 3,8 vezes menores aos do processo bissulfito base magnésio. Adicionalmente os rendimentos depurados foram 3,0 e 4,6 pontos percentuais superiores para as polpas com números kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 respectivamente no processo soda-antraquinona. Os ensaios físico-mecânicos mostram as diferenças entre as polpas tanto no que diz respeito ao processo de polpação empregado quanto no nível de deslignificação, sendo este último um fator de diferenciação dos produtos (papel) que podem ser obtidos a partir das polpas celulósicas. Comparando-se os processos de polpação no que diz respeito às propriedades físico-mecânicas observa-se a superioridade das polpas soda-antraquinona exceto nos parâmetros de drenabilidade e densidade aparente. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que para a produção de polpa celulósica a partir de *Bambusa vulgaris* o processo soda-antraquinona é superior ao processo bissulfito base magnésio tanto nos aspectos de engenharia de processo (quantitativos) como nos aspectos relacionados à qualidade da polpa obtida.

Palavras-chaves: Bissulfito-base magnésio (magnefite); Soda-antraquinona; *Bambusa vulgaris* Schrad.; Celulose; Deslignificação, Propriedades físico-mecânicas da celulose

ABSTRACT

Evaluation of soda-antraquinone and magnesium base bisulfite pulping processes with bamboo

The present study had as objective evaluates and to compare the soda-antraquinone and magnesium base bisulfite pulping processes for *Bambusa vulgaris* Schrad. with 2 years old originating from commercial plantings in Maranhão – Brazil seeking the production of bleachable and unbleachable cellulosic pulp grade's (kappa numbers 30 ± 2 and 50 ± 2 respectively). The raw material was characterized regarding the basic density, chemical composition and dimensions of fibers; for to the pulping processes was evaluated the total time of cooking, H factor, total yield, screened yield, rejects, load of chemical reagents and physical-mechanical properties of the pulps. The obtained results show that the raw material presented typical values for the species in subject in what says respect to the basic density, dimensions and morphologic indexes of the fibers and chemical composition. For the soda-antraquinone pulping process the certain levels of delignification (kappa numbers) were obtained with alkaline loads of 15 and 19% (NaOH base) respectively and a H factor of 1218; for the magnesium base bisulfite process the cellulosic pulps with the established levels of delignification were obtained with a fix load of chemical reagents 26% (SO₂ base) and H factor of 1218 for pulps with kappa number 30 ± 2 and 828 for pulps with kappa number 50 ± 2 ; the necessary total time of cooking to the soda-antraquinone process to obtain the wanted cellulosic pulps are, on average, 3,82 time less when compared with the bisulfite process. Additionally the screened yields were 3 and 4,63 percent superior for the pulps with numbers kappa 30 ± 2 and 50 ± 2 respectively in the soda-antraquinone process. The physical-mechanical tests show the differences among the pulps in what says respect to the used pulping process as in the delignification level, being this last one a factor of differentiation of the products (paper) that can be obtained starting from the cellulosic pulps. Comparing the pulping processes as what concerns of physical-mechanical properties the superiority of the soda-antraquinone pulps is observed except in freeness and density parameters. The results obtained in this work show that for the production of cellulosic pulp from *Bambusa vulgaris* the soda-antraquinone process it is superior than the magnesium base bisulfite process as much in the aspects of engineering process (quantitative) as in the aspects related to the quality of the obtained pulp.

Keywords: Magnesium base bisulfite (magnefite); Soda-antraquinone; *Bambusa vulgaris* Schrad.; Cellulose; Delignification; physical-mechanical properties of cellulose

RESUMEN

Evaluación de los procesos de pulpificación soda-antraquinona y bisulfito base magnesio para bambú

El presente estudio tuvo como objetivo evaluar y comparar los procesos de pulpificación soda-antraquinona y bisulfito con base magnesio para *Bambusa vulgaris* Schrad. con 2 años originarias de plantaciones comerciales en Maranhão - Brasil buscando la producción de pulpa celulósica blanqueable y no blanqueable (numero kappa 30 ± 2 y 50 ± 2 respectivamente). La materia prima fue caracterizada según la densidad básica, composición química y dimensiones de fibras; para los procesos de pulpificación fueron evaluados el tiempo total de cocción, factor H, rendimiento total, rendimiento depurado, rechazos, carga de reactivos químicos y las propiedades físico-mecánicas de las pulpas. Los resultados obtenidos muestran que el material presentó los valores típicos de esta especie en lo que dice respecto a la densidad básica, las dimensiones e índices morfológicos de las fibras y composición química. Para el proceso de pulpificación soda-antraquinona los niveles de deslignificación determinados (números kappa) fueron obtenidos con cargas alcalinas de 15 y 19% (base NaOH) respectivamente y un factor H de 1218; para el proceso de pulpificación bisulfito base magnesio las pulpas celulósicas con los niveles establecidos de deslignificación fueron obtenidas con la misma carga de reactivos químicos de 26% (base SO_2) y factor H de 1218 para las pulpas con número kappa 30 ± 2 y 828 para las pulpas con numero kappa 50 ± 2 ; el tiempo total de cocción para el proceso soda-antraquinona para obtener las pulpas celulósicas deseadas son, en media, 3,82 veces menores cuando comparados con los del proceso bisulfito. Adicionalmente los rendimientos depurados fueron 3 y 4,63 puntos porcentuales superiores para las pulpas con números kappa de 30 ± 2 y 50 ± 2 en el proceso soda-antraquinona. Las pruebas físico-mecánicas muestran las diferencias entre las pulpas en lo que dice respecto al proceso de pulpificación usado como en el nivel del deslignificación, siendo este último un factor de diferenciación de los productos (papel) que pueden ser obtenidos a partir de estas pulpas celulósicas. Comparando los procesos de pulpificación según sus propiedades físico-mecánicas se observa la superioridad de las pulpas soda-antraquinona excepto en los parámetros de drenabilidad y densidad aparente. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que para la producción de pulpa celulósica a partir de *Bambusa vulgaris* el proceso soda-antraquinona es superior al proceso bisulfito base magnesio tanto en los aspectos de ingeniería de procesos (cuantitativos) como en los aspectos relacionados a la calidad de la pulpa obtenida.

Palabras clave: Bisulfito base magnesio; Soda-antraquinona; *Bambusa vulgaris* Schrad.; Celulosa; Deslignificación; Propiedades físico-mecánicas de la celulosa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização do município Coelho Neto/MA - Brasil	33
Figura 2 - Classificador elétrico com peneiras vibratórias (dir.) e bandejas para homogeneização da umidade dos cavacos (esq.).....	34
Figura 3 - Digestor marca Technological Solutions Integrated.....	37
Figura 4 - Curva de cozimento para o processo de polpação soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2	45
Figura 5 – Tempos totais de aquecimento (impregnação) e cozimento dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2	48
Figura 6 – Rendimentos brutos das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2	50
Figura 7 – Rendimentos depurados das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2	51
Figura 8 – Rejeitos das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2.....	52
Figura 9 – Seletividade das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2.....	53
Figura 10 - Ácidos hexenurônicos das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2	54
Figura 11 - Viscosidade das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2.....	56
Figura 12 - Teor de lignina residual das polpas celulósicas do processo soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento	60
Figura 13 - Teor de lignina residual das polpas celulósicas do processo bissulfito, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento	60
Figura 14 - pH dos licores negros do processo soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento.....	62
Figura 15 - pH dos licores negros do processo bissulfito, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento.....	62

Figura 16 - Álcali ativo residual dos licores negros do processo soda-antraquinona, kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 em função do tempo de cozimento	64
Figura 17 - SO_2 combinado residual dos licores negros do processo bissulfito, kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 em função do tempo de cozimento.....	64
Figura 18 - Drenabilidade das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função do grau de refino	69
Figura 19 - Volume específico aparente das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade.....	70
Figura 20 - Alvuras das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito.....	71
Figura 21 – Permeância ao ar das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade	72
Figura 22 – Índice de arrebentamento das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade.....	73
Figura 23- Índice de tração das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 em função da drenabilidade.....	74
Figura 24 – Alongamento das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade	75
Figura 25 – Índice de rasgo das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade	76
Figura 26 - Fases do preparo de licor branco para cozimentos com o processo de polpação bissulfito-base magnésio	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições para a curva de cozimento do processo de polpação soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2.....	38
Tabela 2 - Condições do processo de polpação bissulfito, kappa 30±2 e 50±2	38
Tabela 3 - Parâmetros determinados nos licores negros resultantes dos processos soda-antraquinona e bissulfito.....	39
Tabela 4 - Parâmetros determinados nas polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito	40
Tabela 5 – Testes físicos-mecânicos realizados nas polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito.....	41
Tabela 6 – Resultados das dimensões e relações morfológicas das fibras de <i>Bambusa vulgaris</i> Schrad.	43
Tabela 7 – Resultados da composição química da madeira de <i>Bambusa vulgaris</i> Schrad.	44
Tabela 8 – Resultados dos parâmetros determinados nos cozimentos do processo de polpação soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2	46
Tabela 9 – Resultados dos parâmetros determinados nos cozimentos do processo de polpação bissulfito, kappa 30±2 e 50±2.....	47
Tabela 10 – Resultados dos parâmetros determinados nos licores negros do processo de polpação soda-antraquinona, kappa 30±2	57
Tabela 11 – Resultados dos parâmetros determinados nos licores negros do processo de polpação soda-antraquinona, kappa 50±2	58
Tabela 12 – Resultados dos parâmetros determinados nos licores negros do processo de polpação bissulfito, kappa 30±2.....	58
Tabela 13 – Resultados dos parâmetros determinados nos licores negros do processo de polpação bissulfito, kappa 50±2.....	59
Tabela 14 – Resultados dos ensaios físicos-mecânicos das polpas celulósicas do processo soda-antraquinona, kappa 30±2.....	66
Tabela 15 - Resultados dos ensaios físicos-mecânicos das polpas celulósicas do processo soda-antraquinona, kappa 50±2.....	67

Tabela 16 - Resultados dos ensaios físicos-mecânicos das polpas celulósicas do processo bissulfito, kappa 30±2	67
Tabela 17 - Resultados dos ensaios físicos-mecânicos das polpas celulósicas do processo bissulfito, kappa 50±2	68

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o 4º maior produtor mundial de celulose com uma produção de 13,5 milhões de toneladas de celulose em 2009, sendo o 1º no ranking mundial na produção de celulose de fibra curta branqueada de eucalipto (BRACELPA, 2010). Isso demonstra a relevância do setor que vem contando com indústrias cada vez mais modernas e novas técnicas de manejo e produção florestal associadas a programas de melhoramento genético, o que tem proporcionado aumentos significativos na produção de madeira por unidade de área plantada. No entanto, o mercado mundial de polpa celulósica demanda não apenas polpa de fibra curta, mais também polpas de fibra longa, que são utilizadas principalmente para produção de papéis de elevada resistência, destinados a embalagens. Os papéis produzidos a partir de polpas de fibra longa representam um pouco mais de 50% do consumo mundial de papel, e atualmente a importação de celulose de fibra longa no Brasil chega as 323.000 ton./ano (BRACELPA, 2010), gerando uma fuga de capitais de mais de US\$ 274.000.000/ano (IPEF, 2010; cotação de US\$ 849,69/ton. de celulose de fibra longa na União Européia). Esses números deixam claro o enorme potencial não aproveitado por alguns países do hemisfério sul na produção de polpa celulósica de fibra longa, em especial o Brasil pela sua amplitude territorial e amplitude edafo-climática.

O *Pinus taeda*, que é a espécie mais cultivada no Brasil para produção de polpa celulósica de fibra longa (BRACELPA, 2010), tem exigências de solo e de clima, que restringem o seu cultivo aos três estados da Região Sul.

Em termos taxonômicos, segundo Pereira e Beraldo (2007), os bambus pertencem à família *Gramineae* ou *Poaceae*, subfamília *Bambusoideae*, tribos herbáceos (*Olyreae*) e lenhosos (*Bambuseae*). No mundo existem cerca de 1100 espécies de bambu, divididas em cerca de 90 gêneros. São encontrados em altitudes que variam de zero até 4800 metros. Os tons de cor são variados: preto, vermelho, azul, violeta, tendo o verde e o amarelo como principais. Resistem a temperaturas abaixo de zero e temperaturas tropicais. Crescem como pequenas gramíneas ou chegam a extremos de 40 metros de altura. No Brasil existem muitas espécies nativas e exógenas (não-nativas).

Algumas espécies de bambu estão entre as plantas perenes de crescimento mais rápido do planeta. A espécie *Bambusa vulgaris* Schrad. encontra-se muito espalhada pelo país, porem é originária da China. Possui colmos grossos de cor verde. Cresce aproximadamente 35% mais rápido que a árvore que ocupa a segunda colocação em ritmo de crescimento (pau de balsa,

Ochroma pyramidale), permitindo colheitas anuais ou bi-anuais e suporta até 100 cortes sem necessidade de replantio (SBRT, 2009). É usado principalmente para produção de polpa de papel além de fonte de bebida alcoólica.

O bambu tem as fibras estreitas como a do *Eucalyptus sp* e longas como as do *Pinus sp*, proporcionando um perfeito entrelaçamento e conferindo grande resistência aos produtos fabricados (CASTRO E SILVA, 2005), podendo-se colocar no mercado como substituto das fibras longas de pinus.

Os processos alcalinos de polpação são destacadamente os mais utilizados para produção de polpa celulósica de elevada qualidade. O processo kraft (atualmente o mais utilizado no mundo para produção de polpa celulósica), tem como principais vantagens a alta qualidade da polpa, grande flexibilidade com relação às espécies de madeira, e auto-suficiência na produção de energia. Entre as principais desvantagens do processo kraft está a geração de gases odoríferos oriundos da utilização de compostos de enxofre (sulfeto de sódio) no licor de cozimento. A busca por ampliar a utilização do bambu na produção de polpa celulósica e o aproveitamento de subprodutos, sem prejuízo ao rendimento do processo de polpação e ao meio ambiente, procurando reduzir ou eliminar etapas do processo, levou a retomada de estudos que envolvem processos ácidos como o processo bissulfito-base magnésio (comercialmente chamado magnefite), sobre o qual não se dispõe de pesquisas importantes com o gênero bambu. As principais vantagens do processo bissulfito estão na elevada alvura da polpa após o processo de polpação e na possibilidade de fermentação dos carboidratos presentes no licor após o cozimento para produção de etanol. Esta possibilidade é especialmente importante para o bambu em função de seu elevado teor de amido.

Este trabalho teve por objetivo comparar o desempenho da madeira de *Bambusa vulgaris* Schrader ex J.C. Wendland frente aos processos bissulfito e soda-antraquinona visando contribuir tecnicamente para o desenvolvimento do setor brasileiro de celulose e papel em relação à produção de polpas de fibra longa.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 Matérias-primas para produção de polpa celulósica

Do ponto de vista tecnológico, qualquer matéria-prima fibrosa é passível de ser utilizada na produção de polpa celulósica, porém, quando analisada sob o aspecto econômico uma série de fatores devem ser levados em consideração:

- percentagem de fibras;
- características anatômicas, morfológicas, físicas e químicas;
- quantidade disponível em local de fácil acesso;
- possibilidade de regeneração a prazos curtos ou médios;
- custos relativamente baixos;
- existência de mercado para o tipo de celulose a ser produzida;
- outros.

De uma maneira geral, as matérias-primas vegetais podem ser classificadas como:

- fibras de sementes e frutos. Ex.: línter do algodão e palha de coco;
- fibras de folhas. Ex.: sisal, fórmio e abacaxi;
- fibras de madeira de:
 - coníferas. Ex.: pinus,
 - folhosas. Ex.: eucalipto.
- fibras de floema de dicotiledôneas herbáceas;
 - ex.: crotalária, rami e juta.
- fibras vasculares de monocotiledôneas;
 - ex.: palhas de cereais (arroz, trigo, milho, outros) bagaço de cana-de-açúcar e bambu.
- fibras de estipes. Ex.: coqueiros e palmeiras.

Destas matérias primas, as mais importantes e mais usadas para produção de polpa celulósica são as fibras de madeira, tanto de coníferas como folhosas.

O uso de um tipo ou outro de madeira vai depender, além das suas características intrínsecas, do processo de produção de celulose e do seu emprego final.

O bambu, bem como outras espécies conhecidas como não arbóreas, vêm sendo valorizado pela indústria de celulose e papel, que está cada dia mais preocupada com o futuro do suprimento de matérias-primas para atender a crescente demanda mundial.

Embora algumas espécies de bambu representem, em alguns países como a Índia, o principal material fibroso utilizado na produção de celulose e papel é ainda pouco estudado, tanto em suas características agronômicas como tecnológicas.

2.1.2 Bambu

As espécies vegetais conhecidas vulgarmente como “bambu” pertencem à família *Poaceae* (anteriormente *Gramineae*), e estão agrupadas na subfamília *Bambusoideae*; esta subfamília possui aproximadamente 75 gêneros e 1250 espécies, ocorre naturalmente no mundo inteiro com exceção da Europa e representa uma matéria-prima de elevada importância, principalmente nos países asiáticos, onde é encontrado maior número de espécies. No Brasil, existem cerca de 80 espécies diferentes, pertencentes a 10 gêneros (AZZINI et al., 1987).

O mesmo autor divide os bambus de acordo com a forma de desenvolvimento dos colmos: bambu em touceira ou bambu alastrante. No primeiro grupo, formado basicamente por espécies tropicais, os colmos encontram-se agrupados formando uma moita ou touça. No segundo grupo, de espécies de clima temperado, os colmos nascem isoladamente.

O crescimento do bambu ocorre de maneira diferente das árvores. Os colmos saem da terra com diâmetro e número de nós definidos e, em menos de 1 ano, atingem a altura máxima. Após o primeiro ano, os colmos vão amadurecendo, isto é, vão mudando suas características internas, tornando-se mais resistentes. As espécies de bambu podem ser encontradas em altitudes que variam do nível do mar até 4800 metros; resistem desde temperaturas abaixo de zero até temperaturas tropicais. Crescem como pequenas gramíneas e podem chegar até extremos de 40 metros de altura.

O bambu é um recurso natural que pode ser empregado em diversos usos: compensados de bambu são utilizados em paredes e pisos como revestimentos; sua polpa serve como matéria-prima na produção de papel e celulose; ele ainda é utilizado conjuntamente com o concreto na construção civil, entre outros usos.

Alguns usos e espécies são destacados por Azzini et al. (1987), como:

- polpa celulósica: *Bambusa vulgaris*, *Phyllostachys bambusoides*, *Dendrocalamus giganteus*;
- álcool: *B. vulgaris*, *Guadua flabelata*, *B. vulgaris* var. *vittata*;
- alimentação: *Phyllostachys* sp., *Dendrocalamus* sp., *Bambusa* sp.;
- ornamentação: *B. gracilis*, *P. nigra*, *P. purpurata*, *Thyrsostachys siamensis*, *Arundinaria amabilis*, *Arundinaria* sp.;
- construção civil: *Phyllostachys* sp., *Guadua* sp., *B. tuldoides*, *D. giganteus*.

Segundo o mesmo autor, no início da indústria de fabricação de papel, o bambu foi uma das primeiras matérias-primas fibrosas utilizadas. Porém, devido a questões econômicas e de disponibilidade, foi substituído por espécies arbóreas nos países de clima temperado, onde se desenvolveu toda a tecnologia de produção de celulose e papel.

Apesar da falta de conhecimentos tecnológicos específicos no que se refere ao processamento dessa espécie, o bambu oferece amplas possibilidades agronômicas por ser uma planta perene e apresentar altos índices de produção de biomassa por unidade de área.

O Brasil conta com a maior diversidade e o mais alto índice de florestas endêmicas de bambu em toda a América Latina: são mais de 130 espécies, representando 32% das espécies da América Latina, e 17 gêneros ou 85%, sendo que os Estados de São Paulo, Minas Gerais, Santa Catarina, Bahia e Paraná, possuem a maior diversidade de florestas de bambu (MURAKAMI, 2007). Dentre as espécies comerciais introduzidas destaca-se *Bambusa vulgaris* Schrad., utilizada nos programas de plantio principalmente no nordeste do país, ocupando cerca de 35.000 - 40.000 ha para a produção de celulose de fibra longa. Apesar do elevado potencial das espécies de bambu no Brasil, são poucas as pesquisas dirigidas para as áreas silvicultural e tecnológica (BRITO; TOMAZELLO FILHO; SALGADO, 1987).

2.1.3 *Bambusa vulgaris* Schrader ex J.C. Wendland

Segundo a Flora Brasiliensis (2010), *Bambusa vulgaris* Schrad. é um gênero botânico pertencente à família *Poaceae* (Gramineae), subfamília *Bambusoideae*, tribo *Bambuseae*.

O gênero é constituído por aproximadamente 390 espécies de bambus, geralmente gigantes. Estas espécies ocorrem na África, Ásia, Pacífico, América do Norte e América do Sul.

Segundo Pereira e Beraldo (2007), a altura dos colmos pode variar de 8-20 metros, o diâmetro dos mesmos varia de 6-15 centímetros e a espessura da parede de 7-15 milímetros com internós de 25-35 centímetros.

Os mesmos autores, no referente ao clima e solo, a espécie em questão tem aptidão de uma grande variedade: climas de trópicos úmidos, trópicos secos e semi-áridos e solos ricos, médios e pobres. Cresce até 1500 metros de altitude, suportando uma temperatura mínima de até -2°C. Como distribuição natural classifica-se como uma espécie pantropical. Seus usos mais comuns são construção, polpa e papel, cercas, moveis, andaimes, artesanato e produção de álcool. Como uso potencial pode-se citar reabilitação de solos degradados e adaptação em áreas semi-úmidas.

Segundo Murakami (2007), o crescimento médio anual desta espécie atinge em média 22-44 m³/ha/ano, recomendando-se seu plantio em espaçamentos de 8m x 7m (PEREIRA E BERVALDO, 2007). Segundo Netto et al., (2008), o volume de massa seca produzido numa plantação de 3 anos de idade, com 5000 colmos por hectare é de 16,3 10³ kg/ha, possuindo, segundo Anselmo Filho et al., (2004) 51,58% de carbono no peso total de sua biomassa, classificada como C4, de alta absorção de carbono, o que contribui para o equilíbrio ambiental (MURAKAMI, 2007).

2.1.4 Produção de polpa celulósica

A potencialidade do bambu como matéria-prima para produção de polpa celulósica e papéis de elevadas resistências têm sido demonstrada por diversos pesquisadores ao longo do mundo. Em alguns países como a China e a Índia, o bambu constitui a principal fonte de matéria-prima para a produção de celulose e papel.

Foelkel e Barrichello (1975) em seus estudos indicam que existem diversos métodos propostos para a obtenção de celulose de bambus e que os principais são: processo soda, processo

sulfato e processo sulfito neutro. As celuloses obtidas apresentaram rendimentos superiores a 50%, alta resistência ao rasgo e razoáveis resistências à tração e ao arrebatamento quase próximas as apresentadas por polpas celulósicas derivadas de coníferas.

Gomide (1982), cita que a celulose de bambu é bem diferente das outras celuloses, tanto de fibras de madeiras como de não-madeiras, apresentando alta resistência ao rasgo, semelhante ou superior à de celulose kraft de coníferas, e resistência à tração e ao estouro também semelhantes às dessas celuloses. Devido à alta relação comprimento/diâmetro, as fibras de bambu apresentam alta flexibilidade e são, também, relativamente macias. São indicadas para a produção de vários tipos de papéis, como absorvente, embalagem, impressão, escrita, entre outros. Apesar das vantagens agrônômicas e tecnologias a produção de polpa celulósica a partir do bambu ainda pode ser considerada pequena. Esse fato pode ser explicado, entre outras razões, pela deficiência de informações técnico-científicas sobre a constituição química e anatômica do bambu e de conhecimentos tecnológicos referentes aos parâmetros de processamento industrial adequado para essa matéria-prima.

O teor relativamente alto de holocelulose constitui uma das vantagens do bambu para a produção de polpa celulósica e o teor de lignina é inferior ao das madeiras em geral, indicando que a deslignificação do bambu durante a polpação pode ser realizada sem dificuldades.

Por outro lado, a espécie *Bambusa vulgaris* Schrad. apresenta um alto teor de extrativos, tratando-se em grande parte de substâncias amiláceas, o que constitui uma desvantagem para a produção de polpa celulósica, uma vez que essas substâncias são hidrofóbicas e são solubilizadas durante a polpação, diminuindo a ação dos reagentes e o rendimento. Além disso, outra desvantagem é o alto teor de sílica presente na espécie, pois essa sílica leva a formação de incrustações no ciclo de recuperação, causando problemas. Porém, a presença de sílica não inviabiliza a utilização do bambu para a produção de celulose.

Gomide et al., (1983) em estudos experimentais realizados com a espécie *Bambusa vulgaris* Schrad. para a produção de papéis tipo kraft, concluiu que existe grande potencialidade desta espécie para a produção de papéis de altas resistências, comparáveis às obtidas em papéis produzidos com madeiras de *P. elliottii*.

2.1.4.1 Características tecnológicas

2.1.4.1.1 Processo de polpação soda-antraquinona

No processo de polpação soda, o agente de deslignificação é o hidróxido de sódio (NaOH). A utilização de antraquinona, como aditivo em processos alcalinos de produção de celulose, data da segunda metade da década de setenta (HOLTON E CHAPMAN, 1977), quando se descobriu que sua presença, mesmo em baixas dosagens, propiciava, além de aumento de rendimento, incremento na taxa de deslignificação, resultando em menores teores de lignina residual na polpa marrom. Posteriormente, outros benefícios foram observados.

Inicialmente, a utilização de antraquinona em processos alcalinos de polpação se deu mais fortemente no Japão; posteriormente, foi aceita nos demais grandes produtores mundiais de celulose. No Brasil, se podia observar o uso de antraquinona de forma limitada, em fábricas do sul a partir da década de 80 (as quais operavam e operam com coníferas), houve considerável expansão em sua utilização. Atualmente, a maior parte da produção de celulose no Brasil é conduzida com a aplicação de antraquinona em seu processo.

A substituição do sulfeto pela antraquinona tem como vantagem a redução na emissão de gases odoríficos e podendo ser utilizado nos equipamentos convencionais de polpação, sem problemas adicionais de corrosão (SILVA et al., 2003).

O princípio de atuação da antraquinona, estabelecido por Landucci (1980), e comumente aceito, é por meio de um ciclo redox entre carboidratos e ligninas. Dessa forma, a antraquinona atua no processo de polpação contribuindo na preservação dos carboidratos e, também, no fracionamento de ligninas. Com isso promove a oxidação do grupo terminal redutor dos carboidratos, de aldeído a carboxílico, restringindo as reações de despolimerização terminal (*peeling*), favorecendo o rendimento do processo, e o produto, antrahidroquinona (AHQ), promove redução de ligninas causando clivagem das ligações β -aryl éter, acelerando sua dissolução no meio. Essa aceleração de deslignificação também contribui para o incremento de rendimento do processo.

Desde o início da utilização industrial de antraquinona em produção de celulose, vários aspectos técnicos têm sido considerados e avaliados. A preocupação inicial esteve focada em incremento de rendimento da conversão de madeira em polpa. Diversos estudos, vários desenvolvidos no Brasil (DIAS, 1979; GOMIDE e OLIVEIRA, 1980; LIMA et al., 1993;

ROBLES, 1996; SILVA JÚNIOR et al., 1997 e ALMEIDA, 1999) com madeira de eucalipto, mostraram benefícios proporcionados pelo uso de antraquinona seja como aditivo único ou associado a outro componente em cozimentos kraft. Posteriormente, houve um enfoque maior na redução do número kappa do cozimento visando redução no uso de agentes de branqueamento.

A eficiente ação deslignificante da antraquinona, tanto em processo kraft como soda, pode ser constatada por Gomide e Oliveira (1980), trabalhando com madeira de *Eucalyptus urophylla*. Estes autores, também, detectaram aumentos nas resistências, principalmente com relação ao rasgo e ao arrebitamento, sendo mínimos os ganhos em relação à resistência à tração.

Também, trabalhando com *Eucalyptus grandis*, Robles (1996) observou aumento de rendimento depurado em todos os níveis de deslignificação estudados quando se utilizou 0,05% de antraquinona, base madeira seca, em polpação kraft-antraquinona em comparação aos resultados obtidos para o cozimento kraft referência. Nos resultados apresentados pelo autor, também, pode ser observado que a polpa kraft-antraquinona, comparada à polpa kraft referência, consumiu menos energia para ser refinada em todos os níveis de deslignificação testados, e apresentou propriedades de resistências iguais ou superiores, com exceção das polpas de número kappa 25 que se mostraram iguais ou inferiores. O autor conclui que o uso de antraquinona e, ou, de polissulfetos conferem flexibilidade ao processo. Ainda segundo este autor, os resultados médios mostraram que, com a utilização dos aditivos, houve redução na carga alcalina aplicada no digestor, redução no teor de sólidos do licor negro por tonelada de celulose (de 1,28 para 1,15 tss/adt), redução no teor de rejeito (de 0,52 para 0,44%) e aumento da viscosidade da polpa na saída do digestor (de 36,5 para 46,9 cP), mantendo o mesmo nível de deslignificação (número kappa $16 \pm 0,5$). Nesses resultados, também, pode ser verificado o aumento no teor médio de hemiceluloses da polpa branqueada (de 1,65% para 2,23%) o que refletiu na menor demanda de energia específica de refino da polpa branqueada (de 143,55 para 133,28 kWh/t).

Silva et al., (2001a , 2001b), trabalhando com madeira de *Eucalyptus sp* em polpação kraft, verificaram o efeito da redução de sulfidez com a correspondente compensação com antraquinona. Foram avaliados diferentes níveis de sulfidez combinadas a diferentes dosagens de antraquinona, com mesma carga de álcali aplicada, para que se alcançasse o mesmo nível de deslignificação. Os autores concluíram que a redução de sulfidez pode ser compensada pela adição de antraquinona.

2.1.4.1.2 Processo de polpação bissulfito-base magnésio (magnefite)

A origem do processo sulfito é atribuída aos esforços do químico norte americano Benjamin Chew Tilghman, quem criou a sua patente em novembro de 1867, intitulada “Tratamento de Sustâncias Vegetais para Fazer Polpa para Papel”.

Sanyer e Chidester (1963) classificam o processo sulfito da seguinte maneira:

- sulfito ácido: quando o pH do licor de cozimento esta entre 1,5 e 2,5;
- bissulfito: aquele em que o pH do licor de cozimento varia entre 2,5 e 5,5;
- sulfito neutro: processo que é considerado como semi-químico no qual o pH do licor de cozimento está ente 5,5 e 8,5;
- sulfito em dois estágios: no qual o pH do licor de cozimento pode apresentar os seguintes valores:
 - 1° estágio: 5,0 a 7,5 ou 1,5 a 5,5
 - 2° estágio: 1,5 a 3,0 ou 7,5 a 9,0

Segundo Rydholm (1965), atualmente, a base dominante usada no processo sulfito é o magnésio. As soluções aquosas correspondentes a bissulfito de magnésio são solúveis em pH entre 5 e 6. A grande vantagem do processo bissulfito de magnésio comparado com o de base cálcio está em seu comportamento físico-químico. A decomposição térmica do sulfito de magnésio ($MgSO_3$) ocorre à baixa temperatura, geralmente com pouca quantidade de dióxido de enxofre (SO_2). O sulfato de magnésio obtido da combustão do licor gasto de sulfito de magnésio pode ser decomposto termicamente na presença de carbono das substâncias orgânicas dissolvidas gerando SO_2 em forma de gás e oxido de magnésio segundo a seguinte eq. (1):



Sob ação do anidrido sulfuroso, a lignina dá origem a compostos lignossulfônicos solúveis em água. Este é o princípio da fabricação das pastas de bissulfito. Na prática utiliza-se não o anidrido sulfuroso, mas uma solução aquosa de uma mistura deste com bissulfito de cálcio ou magnésio, a fim de reduzir/evitar a formação de ácido sulfúrico, que pode contribuir para a

degradação da polpa celulósica. A lixívia bissulfítica é obtida pela ação do gás sulfuroso sobre leite da base, ou enviando o gás para torres guarnecidas do mineral com aspersão de água. O anidrido sulfuroso é produzido pela combustão de enxofre ou de pirritas (dissulfeto de ferro, FeS_2).

Segundo a qualidade que se quer obter das pastas, as lixívias bissulfíticas contêm de 3 a 4% de SO_2 livre e 1% de SO_2 no estado bissulfito. As polpas com baixos níveis de deslignificação ou não - branqueáveis exigem menos anidrido sulfurosos que exigem menos anidrido sulfuroso que as polpas branqueáveis.

Neste sentido, Sanyer e Chidester (1963) citam o uso de base cálcio e magnésio no processo sulfito, mais quando esta primeira é usada deve-se ter uma quantidade relativamente grande de anidro sulfuroso livre e o pH do cozimento deve ser mantido entre 1,5 e 2,3 para que não ocorra a precipitação do sulfito de cálcio.

Barrichello et al., (1971 apud MARKANT et al., 1965), considerou o progresso das técnicas de polpação responsáveis pelo aumento da aceitação comercial do processo bissulfito usando-se o magnésio como base, o qual é conhecido formalmente como processo magnéfite, no qual o pH deve estar entre 4,5 e 5,5, não precisando ter excesso de anidro sulfuroso livre.

Embora reconhecendo o emprego generalizado do processo sulfato, Parsons (1960), Rydholm (1965), Leiter (1969) e Barrichello et al. (1971), consideram que o processo bissulfito apresenta vantagens apreciáveis tais como:

- menor tempo de cozimento;
- rendimentos maiores de celulose;
- para a fabricação de papel de jornal a celulose não necessita branqueamento e apenas simples alveamento;
- melhor e mais fácil recuperação das espécies químicas.
- não há problemas de poluição do ar e água.

2.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é definir, entre os processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito-base magnésio, qual é o mais adequado para a produção de polpa celulósica branqueável e não-branqueável de bambu. Para a avaliação dos processos em questão serão considerados os parâmetros de processo e qualidade da polpa tais como rendimento, intensidade de deslignificação, características da lixívia e propriedades físico-mecânicas das polpas.

Com os resultados obtidos neste trabalho espera-se contribuir para definir qual o processo de polpação mais adequado a obtenção de polpa celulósica utilizando-se *Bambusa vulgaris* Schrad. como fonte de matéria-prima. Desta forma espera-se também que o setor de celulose e papel no Brasil possa investir na implantação de novas fábricas de celulose e papel utilizando-se o bambu como fonte de fibras.

2.3 Material e métodos

2.3.1 Material

Para realização deste trabalho foram utilizados cavacos obtidos industrialmente de touceiras de *Bambusa vulgaris* Schrad. com 2 anos de idade das plantações da empresa Itapagé S/A, na fazenda Cajulândia, situada na cidade Coelho Neto, estado do Maranhão, região leste, posicionado globalmente à latitude $04^{\circ} 15' 25''$ S e longitude $43^{\circ} 00' 46''$ O. Esta região apresenta temperaturas médias de 28°C e um clima tropical semi-árido com 1000 mm de precipitação e 1500mm de evapo-transpiração anual. Encontra-se segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos no tipo latossolo vermelho amarelo (94,06%) e laterita hidromórfica (5,94%).



Figura 1 - Localização do município Coelho Neto/MA - Brasil

2.3.2 Métodos

2.3.2.1 Classificação dos cavacos

Quando da chegada dos cavacos ao Laboratório de Química, Celulose e Energia “Luiz Ernesto George Barrichello” do Departamento de Ciências Florestais da USP/ESALQ, os mesmos foram submetidos a um processo de classificação manual para remoção de cascas, lascas e cavacos defeituosos. Posteriormente os cavacos foram submetidos a um processo de tamisação em conjunto de peneiras dotado de movimento vibratório para remoção de finos, cascas e cavacos de grandes dimensões (*over-size*). Foram selecionados os cavacos com espessura entre 4 e 6mm. Os cavacos classificados foram homogeneizados, secos ao ar, armazenados em sacos de polietileno e mantidos sob refrigeração para análises posteriores



Figura 2 - Classificador elétrico com peneiras vibratórias (dir.) e bandejas para homogeneização da umidade dos cavacos (esq.)

2.3.2.2 Densidade básica e densidade aparente dos cavacos

A densidade básica dos cavacos foi determinada através do método do máximo teor de umidade (BRASIL; FOELKEL; BARRICHELO, 1972), tomando-se 10 amostras de aproximadamente 20g de cavacos cada. Os resultados são apresentados como sendo a média aritmética das 10 amostras.

A densidade aparente dos cavacos foi determinada em triplicata pelo método volumétrico conforme descrito por Rezende et al., (1988), com a seguinte eq. (2):

$$\rho_{ap} = \frac{m_{ap}}{V_{ap}} \quad (2)$$

Onde:

ρ_{ap} = densidade aparente

m_{ap} = massa aparente

V_{ap} = volume aparente

2.3.2.3 Caracterização morfológica das fibras

Para determinação das dimensões das fibras foram retiradas com uso de estilete pequenas lascas de vários cavacos até integralizar aproximadamente 50g. Este material foi submetido à maceração pelo com peróxido de hidrogênio e ácido acético 1:1 a 60 °C por um período suficiente para que ocorresse a individualização dos elementos anatômicos. Após a individualização do material o mesmo foi lavado com água destilada. Com o material dissociado foram montadas 10 lâminas histológicas e de cada lâmina foram medidos comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura de parede de 10 fibras, totalizando 100 medições.

Com os valores médios das dimensões das fibras foram calculadas as seguintes relações com as seguintes equações: fração de parede (FP) eq. (3), coeficiente de flexibilidade (CF) eq. (4), índice de enfeltramento (IE) eq. (5) e índice de Runkel (IR) eq. (6), a continuação:

$$FP = \frac{2 * E}{L} * 100 \quad (3)$$

$$CF = \frac{DL}{L} * 100 \quad (4)$$

$$IE = \frac{C}{L} \quad (5)$$

$$IR = \frac{2 * E}{DL} \quad (6)$$

Onde:

C = comprimento da fibra;

E = espessura da parede da fibra;

L = largura da fibra;

DL = diâmetro do lume da fibra.

2.3.2.4 Composição química da madeira

Uma amostra de cavacos classificados de *Bambusa vulgaris* Schrad. foi reduzida à serragem em moinho laboratorial e classificada em peneiras de 40-60 mesh. O teor de pentosanas foi obtido conforme metodologia TAPPI - T223 cm-01. O teor de cinzas na madeira foi definido segundo metodologia TAPPI – T211 om-02 e finalmente os teores de extrativos, lignina e holocelulose segundo a metodologia utilizada no LQCE-LEGB (Apêndice A); as análises foram realizadas em triplicata.

2.3.2.5 Processos de polpação

Para simulação dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito foi utilizado um digestor de circulação forçada e aquecimento elétrico marca Technological Solutions Integrated, com dois vasos de aço inoxidável com capacidade de 10L cada, apresentado na figura 3.

Neste trabalho foi avaliada estratégia de polpação visando à obtenção de polpas branqueáveis (número kappa 30 ± 2) e não - branqueáveis (número kappa 50 ± 2); os cozimentos foram realizados em triplicata, totalizando 12 conjuntos de dados assim sumarizados:

- 2 processos de polpação (soda-antraquinona e bissulfito);
- 2 níveis de deslignificação (número kappa 30 ± 2 e número kappa 50 ± 2);

- 3 repetições.



Figura 3 - Digestor marca Technological Solutions Integrated

2.3.2.5.1 Processo de polpação soda-antraquinona

Para definição das condições de polpação soda-antraquinona visando a obtenção das polpas com os níveis de deslignificação definidos, foi realizada inicialmente uma curva de cozimento com diferentes cargas de álcali, utilizando-se digestor rotativo aquecido eletronicamente RegMed, dotado com 8 cápsulas individualizadas com capacidade de 450mL cada, possibilitando a execução de todas as amostras com diferentes níveis de álcali ativo de uma vez só. Na tabela 1 são apresentadas as condições de cozimento.

Tabela 1 - Condições para a curva de cozimento do processo de polpação soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2

Parâmetros	Condições
Álcali Ativo, % como NaOH	13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20
Madeira, g	70
Relação licor:madeira, L:kg	4:1
Antraquinona (AQ), % base cavaco seco	0,05
Temperatura mínima, °C	25
Temperatura máxima, °C	170
Tempo de aquecimento, min.	80
Tempo de cozimento, min.	60

2.3.2.5.2 Processo de polpação bissulfito-base magnésio (magnéfite)

As condições operacionais do processo bissulfito encontram-se apresentadas na tabela 2. Deve-se mencionar que as condições apresentadas em dita tabela são oriundas de ampla revisão bibliográfica e cozimentos experimentais preliminares com diferentes fatores H (tempo de aquecimento/cozimento e temperaturas variáveis), relações licor:madeira e cargas de SO₂. Na sua maioria, ditas revisões bibliográficas são de publicação antiga, devido ao desuso deste processo e pesquisas/produção científica atual quase ou totalmente inexistente.

O licor de cozimento bissulfito requer um preparo específico o qual se encontra detalhadamente descrito no Apêndice B.

Tabela 2 - Condições do processo de polpação bissulfito, kappa 30±2 e 50±2

Parâmetros	Condições
SO ₂ , %	26
SO ₂ total inicial, %	5,0
SO ₂ livre inicial, %	2,5
SO ₂ combinado inicial, %	2,5
Madeira, kg	1,5
Relação licor:madeira, L:kg	5:1
Temperatura máxima, °C	155
Tempo de aquecimento, min.	390
Tempo de cozimento, min.	*

Nota: Sinal convencional utilizado:

* Tempos variáveis visando à obtenção de polpas celulósicas com números kappa 30±2 e 50±2

2.3.2.6 Análises de licores negros ao longo dos processos de polpação

Determinadas as condições experimentais, durante o processo de polpação soda-antraquinona, foram coletadas amostras de 20mL de licor negro a cada 20 minutos.

No processo bissulfito os intervalos foram de 2 horas na fase de aquecimento e 30 minutos na fase de cozimento. Deve-se ressaltar que neste processo foram escolhidos intervalos de coleta de licor amplos na fase de aquecimento devido ao longo tempo de cozimento, o que ocasionaria um elevado número de amostras, que por sua vez alteraria a relação licor:madeira; comprovou-se esta questão nos cozimentos preliminares, devido a que na fase de aquecimento os valores referentes a pH e teores de SO₂ total, livre e combinado mantinham-se constantes.

Foram também coletadas amostras de licor negro ao final de cada cozimento.

Os licores obtidos foram analisados de acordo com os parâmetros descritos na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros determinados nos licores negros resultantes dos processos soda-antraquinona e bissulfito

Parâmetro	Norma
Teor de lignina, %	Metodologia descrita no apêndice C
Álcali efetivo e residual, g/L *	TAPPI T625 wd-99
pH do licor	TAPPI T625 wd-99
SO ₂ total, livre e combinado residual, % **	TAPPI T604 om-04

Nota: Sinal convencional utilizado:

* parâmetro determinado unicamente no processo de polpação soda-antraquinona

** parâmetro determinado unicamente no processo de polpação bissulfito

2.3.2.7 Parâmetros determinados nas polpas

Ao final de cada cozimento as polpas foram lavadas exaustivamente em água corrente, depuradas em depurador laboratorial com fendas de 0,5mm, centrifugadas, desagregadas e armazenadas em sacos de polietileno e mantidas sob refrigeração para análises posteriores; os rejeitos foram coletados e secos em estufa 105±3 °C até peso constante.

As polpas obtidas foram analisadas de acordo com os parâmetros descritos na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros determinados nas polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito

Parâmetro	Norma
Rendimento bruto, %	Relação entre peso absolutamente seco (a.s.) de celulose e peso a.s. de madeira
Teor de rejeitos, %	Relação entre peso a.s. de rejeitos (material retido em peneira com fenda de 0,5 mm de depurador laboratorial) e peso a.s. de madeira
Número kappa	TAPPI – T236 om-99
Ácidos hexenurônicos, $\mu\text{mol/g}$	TAPPI – T282 pm-07
Seletividade	Teor de rendimento depurado/número kappa
Viscosidade, cP *	TAPPI – T230 om-04

Nota: Sinal convencional utilizado:

* parâmetro determinado unicamente nas polpas celulósicas com número kappa 30 ± 2

2.3.2.8 Propriedades físico-mecânicas das polpas celulósicas

Para a determinação das propriedades físico-mecânicas das polpas celulósicas as mesmas foram submetidas a processo de refino (4 níveis – tempos de refino) em moinho tipo Jokro marca RegMed, utilizando-se 16g a.s. de polpa por parcela, a consistência de 6% de acordo com Brasil et al., (1975). Os tempos de refino utilizados foram de 0, 20, 40 e 60 minutos.

Após o refino determinou-se a drenabilidade, denotada como grau Shopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), segundo a norma ABNT NBR 1431: 2004 e foram formadas 10 folhas por tratamento em formador tipo Koethen Rapid de acordo com metodologia TAPPI - T205 sp-02.

Segundo a mesma metodologia, as folhas foram devidamente prensadas e acondicionadas em sala climatizada com 50 ± 2 % de umidade relativa e temperatura de 23 ± 2 °C.

Os ensaios físicos-mecânicos foram realizados no Laboratório de Papel e Celulose (LPC) do Centro de Tecnológico de Recursos Florestais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em São Paulo; as normas utilizadas encontram-se apresentadas na tabela 5.

Tabela 5 – Testes físicos-mecânicos realizados nas polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito

Ensaio	Norma
Pasta celulósica: determinação das propriedades físicas em folhas formadas em laboratório	ABNT NBR 14527: 2009
Gramatura, g/m ²	ABNT NBR NM ISO 536: 2000
Espessura, mm	ABNT NBR NM ISO 534: 2006
Volume específico aparente, cm ³ /g	ABNT NBR NM ISO 2470: 2001
Alvura, %	ABNT NBR NM ISO 5636-5: 2006
Resistência ao ar, s/100mL	ABNT NBR NM ISO 2758: 2007
Resistência ao arrebentamento, kPa	ABNT NBR NM ISO 1924-2: 2001
Resistência à tração, kN/m	ABNT NBR NM ISO 1924-2: 2001
Alongamento, %	ABNT NBR NM ISO 1974: 2001
Resistência ao rasgo, Mn	

2.4 Resultados e Discussões

2.4.1 Caracterização da matéria-prima

A densidade básica é um dos parâmetros mais importantes para a determinação da qualidade da madeira para produção de polpa celulósica por ser de fácil determinação e por estar diretamente relacionada às principais características do produto final (FOELKEL et al., 1992). Com isso, este parâmetro tem se constituído em um índice universal para avaliar a qualidade da madeira, que, de qualquer forma, deve ser analisado com critério para não se cometer erros nem exageros (FOELKEL et al., 1992; SILVA JÚNIOR, 1997).

Os cavacos de *Bambusa vulgaris* Schrad. utilizados neste trabalho apresentaram densidade básica média de $0,552 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$

A densidade básica do material em estudo apresenta valores bem similares aos encontrados por Azzini et al. (1987), que avaliando material com 3 anos da Estação Experimental de Tatuí, do Instituto Agronômico de Campinas (SP) encontrou uma amplitude de resultados entre 0,487 e $0,619 \text{ g/cm}^3$.

Para caracterização de matérias-primas destinadas à produção de polpa celulósica é importante a determinação das dimensões das fibras, pois as mesmas estão em estreita associação com a qualidade da polpa e as características do papel.

A partir das dimensões morfológicas das fibras, foram estabelecidas algumas relações, procurando-se correlacioná-las com as resistências e demais características da polpa celulósica. As principais relações, segundo Mogollón e Aguilera, (2002) são: índice de enfiamento, coeficiente de flexibilidade, fração parede, e índice de Runkel.

Na tabela 6 estão apresentadas as dimensões e relações morfológicas das fibras dos cavacos de *Bambusa vulgaris* Schrad. utilizados neste trabalho.

Tabela 6 – Resultados das dimensões e relações morfológicas das fibras de *Bambusa vulgaris* Schrad.

Dimensões e relações	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação, %
Comprimento, mm	3,00	0,73	24,11
Largura, μm	22,30	8,51	38,07
Diâmetro do lume, μm	10,20	9,61	94,48
Espessura da parede, μm	6,10	3,00	49,22
Fração de parede, %	55,00	-	-
Coefficiente de flexibilidade, %	45,00	-	-
Índice de enfeltramento	134,60	-	-
Índice de Runkel	1,19	-	-

Nota: Sinal convencional utilizado:
 - Não se aplica dado numérico

As dimensões das fibras encontradas por Castro e Silva (2005) para *Bambusa vulgaris* Schrad. com 2 anos foram semelhantes as do material em estudo, sendo os valores obtidos 3,43mm para comprimento, 15,41 μm para largura, 3,73 μm para diâmetro lume e 5,84 μm para espessura de parede. O comprimento foi superior ao encontrado neste trabalho, mas cabe ressaltar que esta característica melhora o enfeltramento das fibras, que por sua vez está relacionado à resistência a tração da polpa celulósica e papel.

Considerando o índice de Runkel obtido, 1,19, a polpa celulósica obtida poderá ser utilizada para produção de papéis de elevada qualidade, com boa ligação entre fibras. A fração parede das fibras de *B. vulgaris* Schrad. utilizadas neste trabalho, encontra-se dentro do padrão para produção de polpa celulósica de boa qualidade; de acordo com Mogollón e Aguilera (2002), para valores de fração parede superiores a 40% assume-se que as fibras apresentam boa flexibilidade.

O coeficiente de flexibilidade indica o grau de colapso (achatamento) que as fibras sofrem durante o processo de fabricação do papel, quanto maior seu valor, mais flexível será a fibra, ocorrendo maiores possibilidades de ligações entre as mesmas, o que tende a aumentar as resistências à tração e ao estouro (SHIMOYAMA; WIECHETECK, 1993). Segundo Mogollón e Aguilera (2002), para o índice de enfeltramento, quanto maior o seu valor, maior resistência ao rasgo terá o papel, sendo assim muito bom o valor encontrado para *Bambusa vulgaris* Schrad., já que confere uma excelente flexibilidade e boa resistência ao papel produzido.

Para todas as dimensões das fibras encontradas observou-se elevados coeficientes de variação e isso se deve a variação anatômica que ocorre no lenho de *B. vulgaris* Schrad.

Complementarmente às análises de densidade básica e dimensões de fibras, considera-se fundamental a avaliação dos principais componentes químicos da madeira, pois estes exercem grande influência sobre os processos químicos de polpação, interferindo na qualidade do produto final e são considerados fatores limitantes para determinadas utilizações da madeira (ANDRADE, 2006).

Os processos químicos de polpação são influenciados pela composição química da matéria-prima, a qual é determinante na eficiência do processo de polpação, influenciando no consumo de reagentes, no rendimento em polpa celulósica, na quantidade de sólidos gerados e outros fatores. Os extrativos e a lignina são constituintes considerados como indesejáveis no processo de produção de celulose química, sendo suas determinações, indicativos que podem propiciar indiretamente estimativas sobre rendimento de processo e consumo de reagentes durante a polpação.

Na tabela 7 estão apresentados os resultados da composição química da madeira de *Bambusa vulgaris* Schrad. utilizados neste estudo.

Tabela 7 – Resultados da composição química da madeira de *Bambusa vulgaris* Schrad.

Componente, %	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação, %
Holocelulose	67,63	0,48	0,70
Lignina total	22,91	0,24	1,07
Lignina insolúvel	22,03	0,21	0,98
Lignina solúvel	0,88	0,05	5,72
Extrativos totais	9,46	0,36	3,87
Pentosanas	16,22	1,38	8,48
Cinzas	1,16	0,05	5,05

Os resultados de composição química do material em estudo encontram-se semelhantes a outros trabalhos que utilizaram a mesma espécie. Gomide (1982) encontrou para *Bambusa vulgaris* Schrad. teores de holocelulose, lignina, extrativos, pentosanas e cinzas com valores de 64,94, 17,91, 13,37, 16,69 e 1,05% respectivamente.

2.4.2 Processos de polpação

No processo de polpação soda-antraquinona foi realizada uma curva de cozimento com diferentes pontos de álcali, visando determinar a carga alcalina necessária para atingir números kappa de 30 ± 2 e 50 ± 2 .

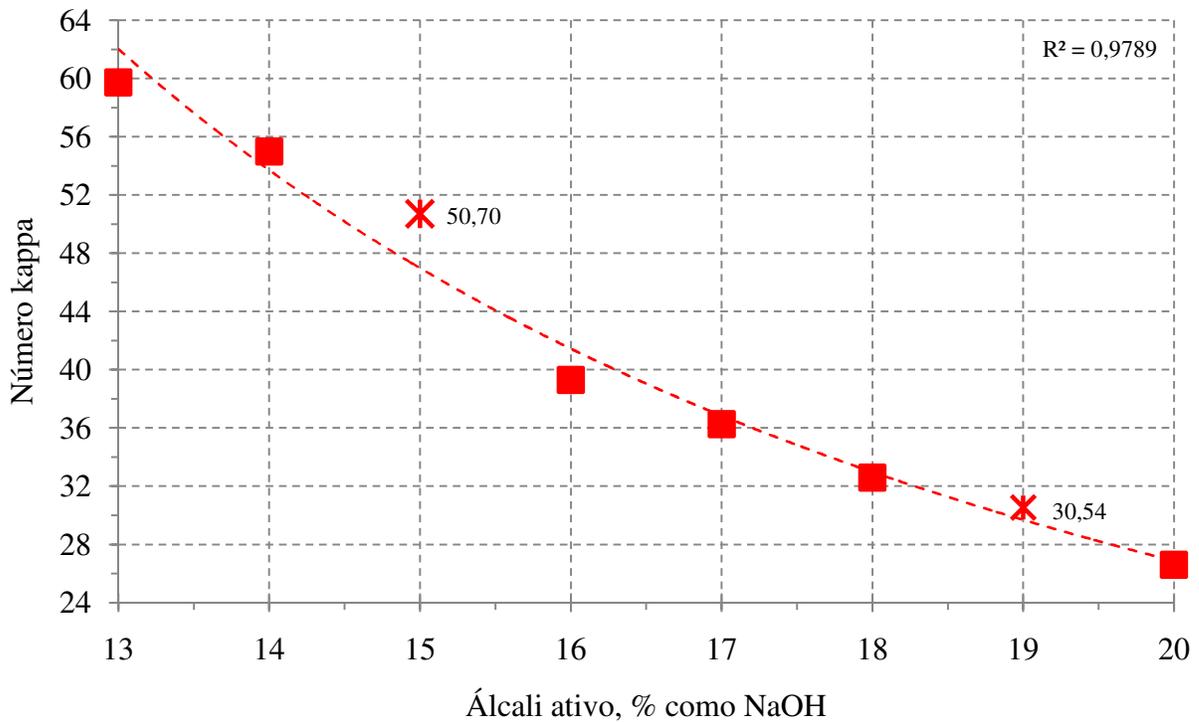


Figura 4 - Curva de cozimento para o processo de polpação soda-antraquinona, kappa 30 ± 2 e 50 ± 2

Os resultados apresentados na figura 4 mostram o efeito da carga alcalina sobre a deslignificação de cavacos de *Bambusa vulgaris* Schrad. Os resultados obtidos mostram que com carga alcalina de 19% e 15% (ressaltados e rotulados na figura) se obtém polpas celulósicas com número kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 respectivamente. Nestes dois pontos os rendimentos depurados foram de 47,12 e 52,65% com 0,68 e 1,85% de rejeitos respectivamente.

Delimitadas as condições para os cozimentos, passou-se a fase de cozimentos definitivos.

Uma vez finalizados os cozimentos soda-antraquinona em triplicata, foram determinados os demais parâmetros, os quais são compilados na tabela 8.

Tabela 8 – Resultados dos parâmetros determinados nos cozimentos do processo de polpação soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2

Parâmetros	Kappa 30±2			Kappa 50±2		
	Média	DP	CV, %	Média	DP	CV, %
AA, % como NaOH	19,00	-	-	15,00	-	-
Fator H	1218,00	-	-	1218,00	-	-
Número kappa	31,80	1,65	5,18	50,92	1,01	1,98
Rendimento Bruto, %	48,57	1,00	2,06	54,13	0,67	1,23
Rendimento Depurado, %	48,07	1,00	2,08	52,10	0,70	1,33
Teor de Rejeitos, %	0,49	0,06	12,39	1,43	0,02	1,40
Ácidos Hexenurônicos, µmol/g	1,66	0,66	39,85	2,11	0,32	15,31
Seletividade	1,51	0,05	3,40	1,04	0,03	3,14
Viscosidade, cP	28,72	0,91	3,16	-	-	-

Nota: Sinal convencional utilizado:

- Não se aplica dado numérico

O mesmo foi feito para com os cozimentos bissulfito base-magnésio, apresentando-se os resultados na tabela 9.

Tabela 9 – Resultados dos parâmetros determinados nos cozimentos do processo de polpação bissulfito, kappa 30±2 e 50±2

Parâmetros	Kappa 30±2			Kappa 50±2		
	Média	DP	CV, %	Média	DP	CV, %
SO ₂ , %	26,00	-	-	26,00	-	-
SO ₂ total inicial, %	5,35	0,15	2,75	4,98	0,13	2,63
SO ₂ livre inicial, %	2,69	0,01	0,43	2,49	0,14	5,47
SO ₂ combinado inicial, %	2,66	0,14	5,26	2,52	0,11	4,34
Fator H	1128,00	-	-	828,00	-	-
Número kappa	28,17	0,93	3,30	48,13	1,91	3,98
Rendimento Bruto, %	45,10	0,75	1,67	48,07	0,68	1,42
Rendimento Depurado, %	45,07	0,75	1,67	48,06	0,68	1,42
Teor de Rejeitos, %	0,03	--	14,80	0,10	0,01	52,21
Ácidos Hexenurônicos, µmol/g	6,47	0,38	5,93	8,03	1,23	15,33
Seletividade	1,60	0,08	1,41	1,00	0,03	2,83
Viscosidade, cP	23,59	1,41	5,99	-	-	-

Nota: Sinal convencional utilizado:

- Não se aplica dado numérico

-- Dado numérico igual a zero resultante de arredondamento $\leq 0,009$

Foi utilizado o programa computacional SAS para aplicar análise estatística ANOVA nos 2 processos; com 4 tratamentos e 3 observações cada, mas não houve diferença significativa nos resultados.

Para uma melhor comparação e discussão dos resultados dos processos em estudo, são apresentados a seguir gráficos contrastando os dados individuais de cada parâmetro nos dois processos.

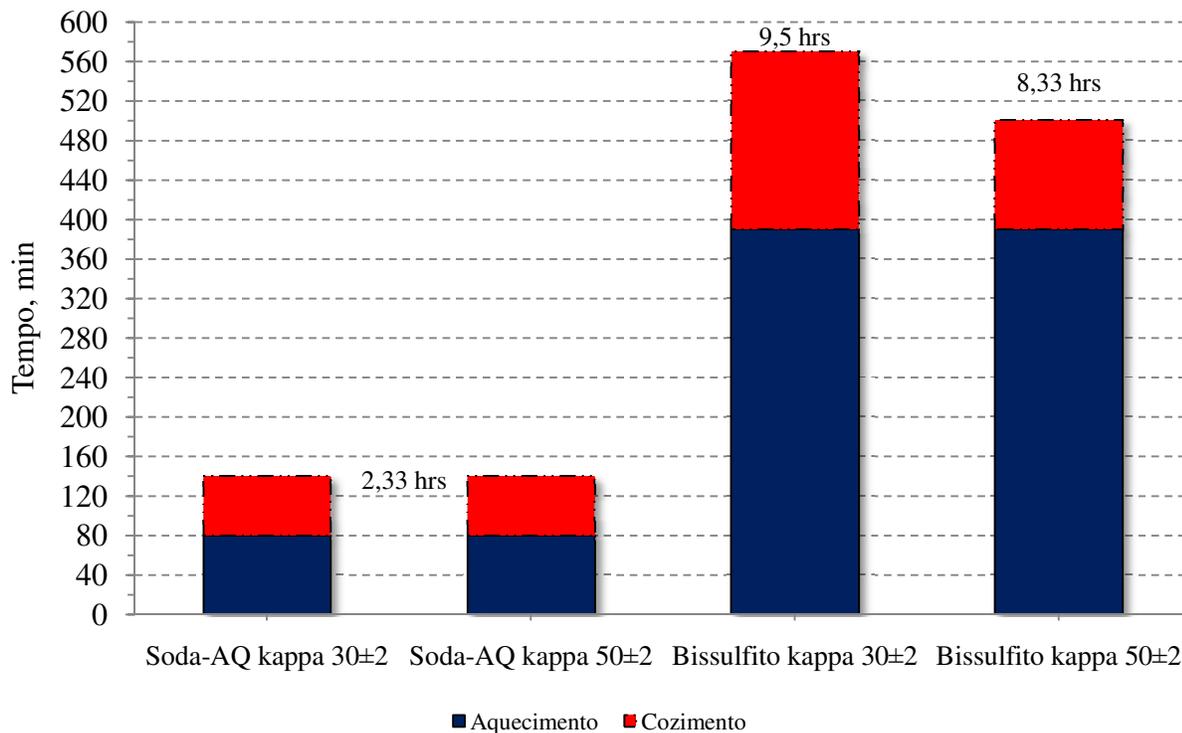


Figura 5 – Tempos totais de aquecimento (impregnação) e cozimento dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2

Apesar do fator H usado no processo soda-antraquinona (1218 para ambos os níveis de deslignificação) ser maior dos usados no bissulfito (1128 para número kappa 30±2 e 828 para número kappa 50±2), os tempos de cozimento deste último processo, como se evidencia na figura 5 são, em média, 3,82 vezes superiores aos do processo soda-antraquinona; esta diferença é explicada pelo lento aquecimento ou impregnação (0,39 versus 2,13 °C/min.) e menor temperatura máxima usada no processo bissulfito. Neste processo o aquecimento precisa ser desse jeito, já que com um aquecimento rápido, temperaturas maiores do que 155 °C e pressões acima de 5 kg/cm² é formado ácido lignosulfônico em excesso, aumentando o teor de SO₂ livre, baixando o pH e por conseqüência queimando a matéria prima.

Na comparação de diferentes processos de polpação, o tempo total de cozimento é um importante parâmetro, pois é determinante no dimensionamento de uma unidade industrial; quanto maior o tempo de cozimento é necessário maior volume de reatores para uma mesma capacidade de produção de polpa celulósica. Conforme discutido anteriormente, o processo bissulfito requer um volume de digestores 4 vezes superior ao necessário para o processo soda-

antraquinona, considerando-se a mesma capacidade de produção da unidade industrial; este fato implica em um investimento significativamente maior na unidade industrial.

Adicionalmente ao maior volume de reatores requerido pelo processo bissulfito em comparação ao processo soda-antraquinona para produção de polpa celulósica de *Bambusa vulgaris* Schrad., os digestores para o processo bissulfito precisam ser construídos em aço inoxidável enquanto os digestores para o processo soda-antraquinona são construídos em aço carbono, que é significativamente mais barato que o aço inoxidável.

Os aspectos mencionados anteriormente permitem concluir que, considerando-se unicamente o volume de reatores e o seu material de construção, os investimentos em uma unidade industrial para produção de celulose de *Bambusa vulgaris* Schrad. através do processo bissulfito é no mínimo 3,8 vezes superior a uma unidade de produção de mesma capacidade que utiliza o processo soda-antraquinona.

Na avaliação de processos de polpação, o rendimento é um parâmetro de fundamental importância por estar relacionado ao consumo específico de madeira bem como a geração de sólidos para queima em caldeira. O consumo específico de madeira é de especial importância, pois a madeira representa entre 60 e 80% do custo de produção de polpa celulósica e ainda impacta na intensidade das atividades silviculturais; maiores rendimentos industriais implicam em menores consumos específicos de madeira e em menores custos de produção de polpa celulósica.

Nos processos químicos de polpação a fração da madeira que não é convertida em polpa celulósica é dissolvida e incorporada ao licor negro que posteriormente é evaporado e queimado em caldeira; deve-se destacar que as caldeiras de recuperação apresentam capacidade de queima de licor negro limitada; quanto menor o rendimento, maior a geração de sólidos orgânicos é conseqüentemente menor a capacidade de produção de polpa celulósica; tendo-se a capacidade de queima da caldeira de recuperação como restrição.

Na figura 6 são apresentados os resultados de rendimento bruto para os processos de polpação e níveis de deslignificação aplicados neste trabalho.

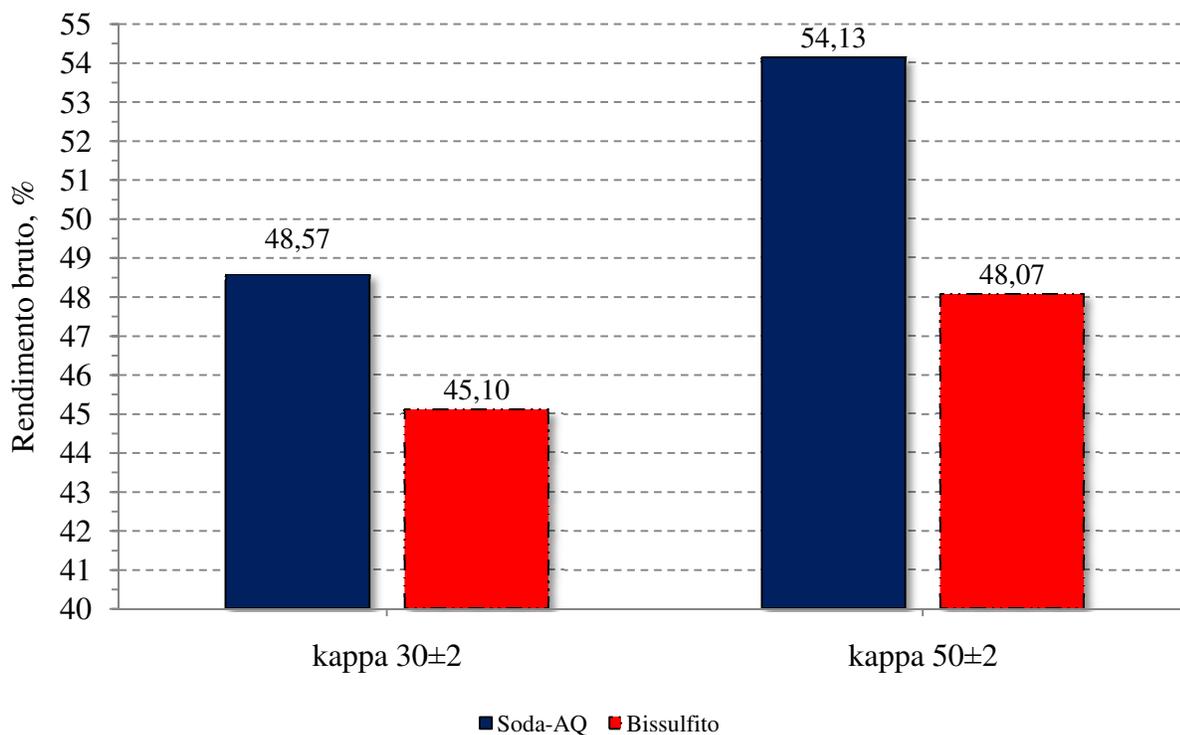


Figura 6 – Rendimentos brutos das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2

O rendimento bruto expressa a quantidade de polpa celulósica obtida ao final do processo de polpação em comparação com a madeira alimentada inicialmente, sem levar em consideração o teor de rejeitos ainda presentes na polpa.

Os resultados apresentados na figura 6 mostram que:

- quanto maior a intensidade de deslignificação (menor número kappa) menor o rendimento, independentemente do processo de polpação;
- o processo bissulfito, independentemente do nível de deslignificação apresenta menores rendimentos que o processo soda-antraquinona.

A intensidade de deslignificação é inversamente proporcional a degradação dos carboidratos nos processos químicos de polpação. Nas polpas com número kappa 50±2 há uma maior quantidade de lignina residual do que nas polpas com número kappa de 30±2; conseqüentemente, nas polpas com maiores números kappa a intensidade de degradação dos carboidratos durante a polpação foi menor, e resultou em maiores rendimentos.

A continuação serão apresentados os resultados do rendimento depurado.

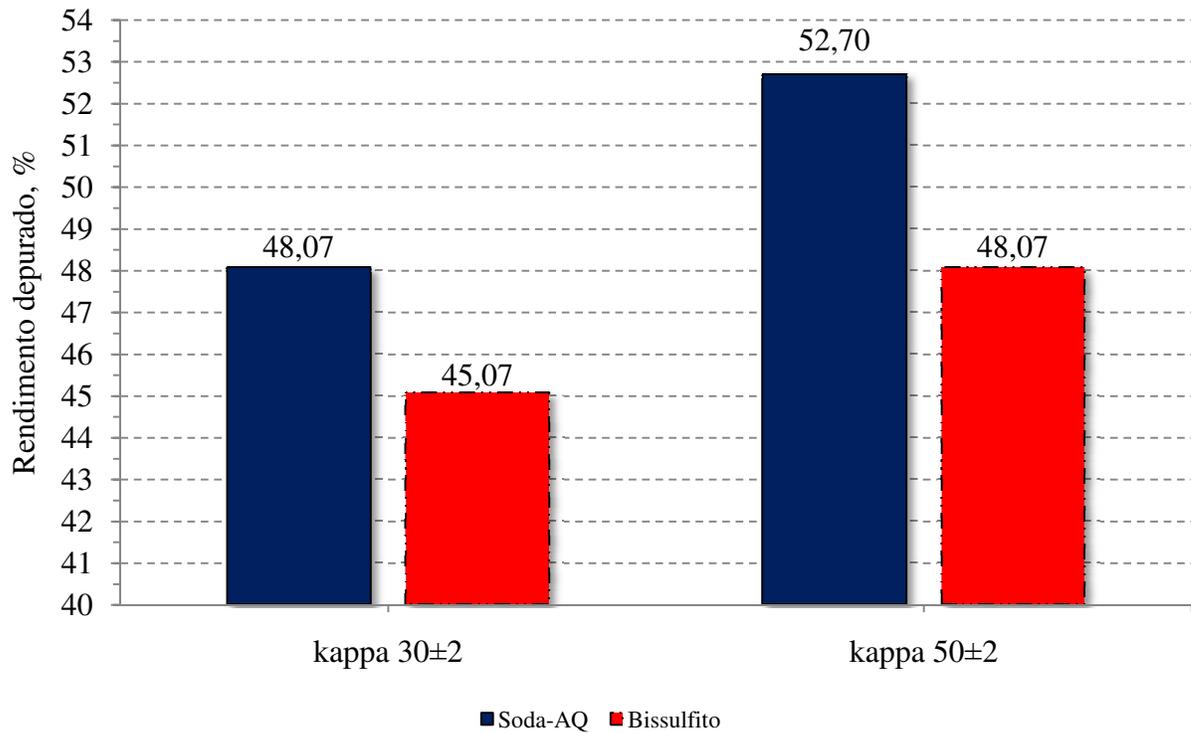


Figura 7 – Rendimentos depurados das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2

O rendimento depurado representa a quantidade de polpa celulósica obtida após o processo de depuração, ou seja, livre de rejeitos. Sendo assim se constitui em um parâmetro de fundamental importância no processo de polpação, especialmente para produção de polpas branqueáveis já que a madeira se constitui num dos maiores itens de custo do processo.

Através dos resultados obtidos nota-se a diminuição do rendimento depurado a medida que foi utilizada uma dosagem maior de álcali ativo no processo soda-antraquinona e tempo no bissulfito. Tal diminuição de rendimento está relacionada com a degradação dos carboidratos da madeira, principalmente polissacarídeos de baixo peso molecular, sendo as hemiceluloses as mais degradadas durante o processo de polpação e também a degradação da lignina, porém essa é uma reação desejável no processo.

Relacionando-se o número kappa das polpas com o rendimento depurado obtido, pode-se verificar que os níveis de deslignificação também o influenciam. Assim como ocorreu com o rendimento bruto, pode-se visualizar na figura 7 que os rendimentos depurados obtidos nos cozimentos bissulfito foram menores que os do processo soda-antraquinona.

Outro fato considerável a respeito de rendimento do processo está ligado ao teor de sólidos orgânicos gerados, sendo que quanto menor o rendimento do processo, maior será o teor de sólidos orgânicos dissolvidos no licor ou tss/odt, os quais são provenientes da degradação da madeira durante a polpação, que por sua vez implica em uma menor capacidade de produção considerando-se que a caldeira de recuperação seja o limitante da produção, havendo condições de aumentar a alimentação de cavacos nos digestores. Além dos aspectos industriais mencionados, o aumento de rendimento leva a redução do consumo específico de bambu, e que por sua vez, tem impacto direto na redução dos custos de produção.

A determinação do teor de rejeitos é de fundamental importância no dimensionamento do sistema de depuração bem como na definição da estratégia para destinação dos rejeitos, como por exemplo, retorno ao processo de polpação.

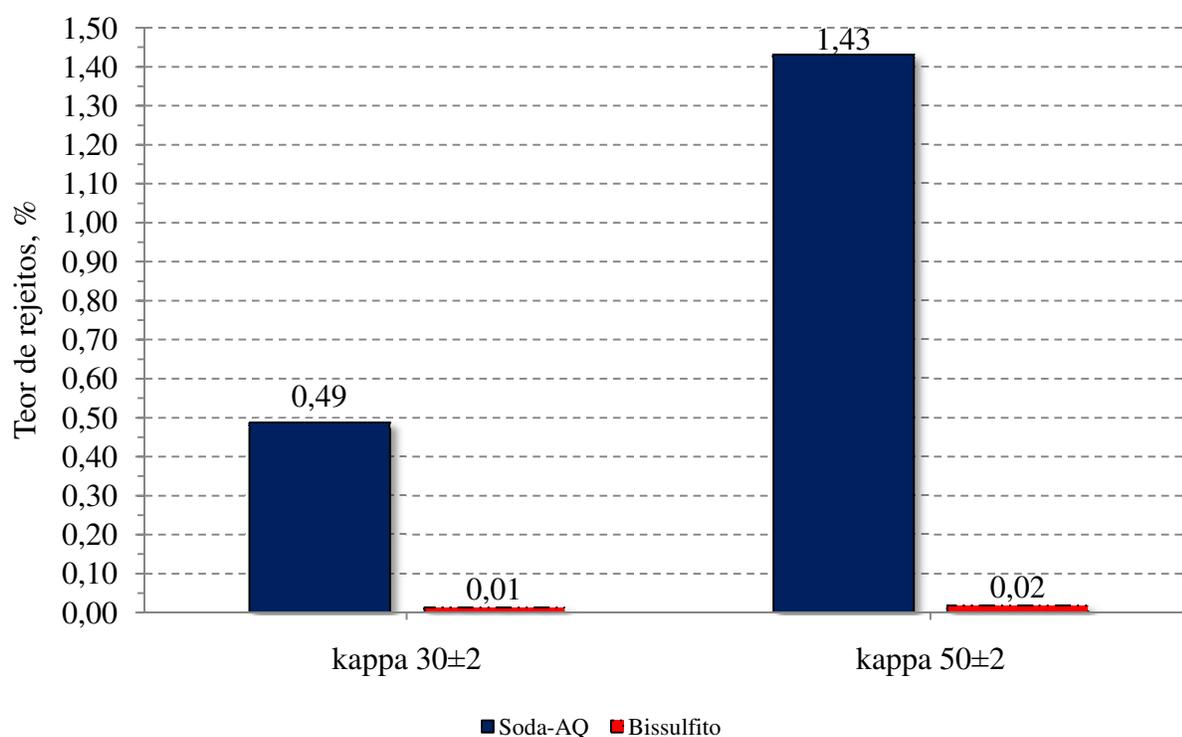


Figura 8 – Rejeitos das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2

Conforme pode ser visualizado na figura 8, o teor de rejeitos para cozimentos soda-antraquinona se apresentaram bastante altos, indicando que sob estas condições de cozimento a madeira não atingiu adequada individualização das fibras. Processos produção de polpa celulósica branqueável que levem a geração de rejeitos superiores a 1% devem ser avaliados com

critério considerando-se a possibilidade de utilização de um desfibrador/refinador; tal fato se justifica pela elevada perda de matéria-prima e ainda a necessidade de super-dimensionamento do sistema de depuração.

Para os cozimentos bissulfito o teor de rejeito foi bastante baixo o que por sua vez está relacionado com uma boa impregnação e difusão do licor na madeira durante o processo de polpação, associado a uma maior quantidade de licor:madeira e maior tempo de aquecimento (impregnação). O teor de rejeitos no processo de polpação está relacionado às características da matéria-prima e aos parâmetros do processo de polpação, principalmente tempo e temperatura de impregnação, fator H e carga alcalina (ALMEIDA, 2003). Para o processo de polpação soda-antraquinona pode-se observar que a carga alcalina apresenta efeito significativo sobre o teor de rejeitos, uma vez que a presença rejeitos está relacionada à carga alcalina aplicada. Os níveis de rejeito observados para o processo soda-antraquinona, considerando-se os níveis de deslignificação, podem ser considerados normais em função do nível de deslignificação das polpas.

Outro parâmetro calculado foi o de seletividade, o qual é apresentado à continuação.

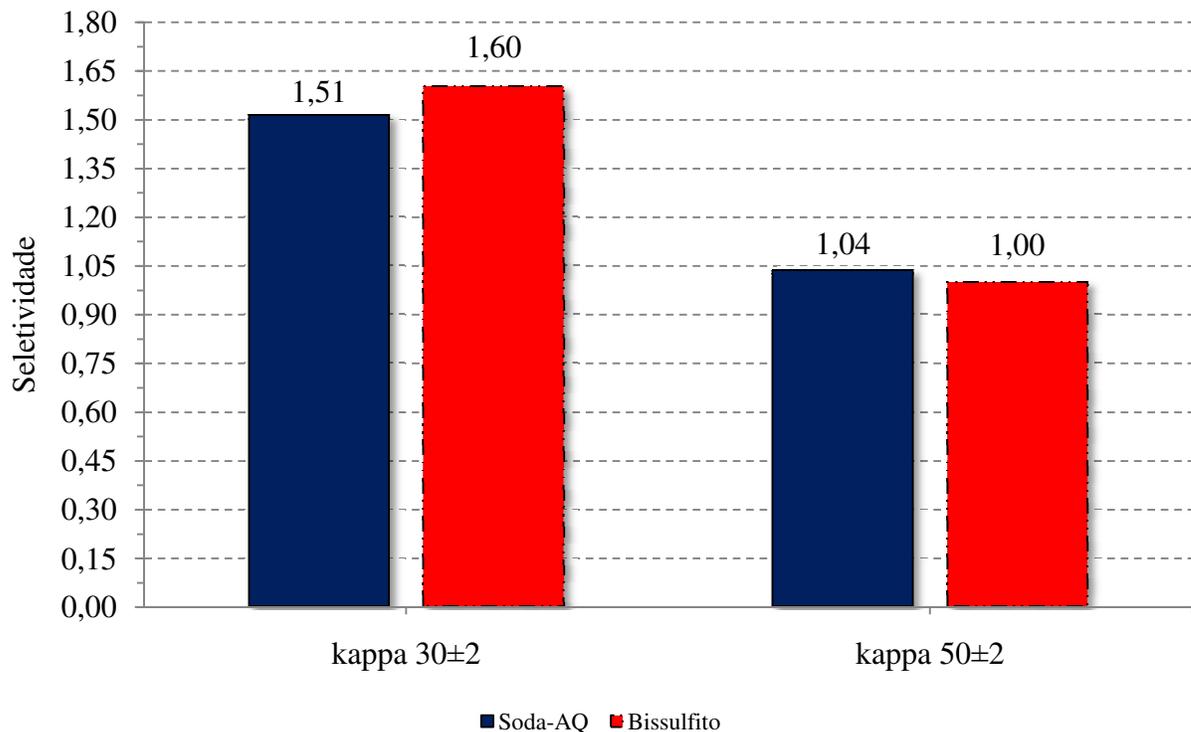


Figura 9 – Seletividade das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2

A seletividade do processo de polpação pode ser expressa como sua capacidade de degradar a lignina sem ataque extensivo aos carboidratos, sua determinação pode ser feita relacionando o teor de lignina residual e a quantidade de carboidratos na polpa. Para expressar a seletividade pode-se utilizar a relação entre rendimento depurado e número kappa do processo avaliado.

Pode-se notar na figura 9 que a seletividade está efetivamente relacionada ao nível de deslignificação, não sendo observada diferença expressiva entre os processos. Maiores níveis de deslignificação requerem condições de polpação mais drásticas, que por sua vez provocam um aumento na intensidade indesejável nas reações de degradação dos carboidratos conforme já mencionado. Para Peixoto et al., (1999), alguns trabalhos demonstraram melhorias na seletividade aumentando-se o tempo de cozimento e diminuindo as temperaturas máximas de cozimento. Isto é especialmente válido para processos alcalinos.

Seguidamente, serão apresentados os resultados e discussões pertinentes aos ácidos hexenurônicos.

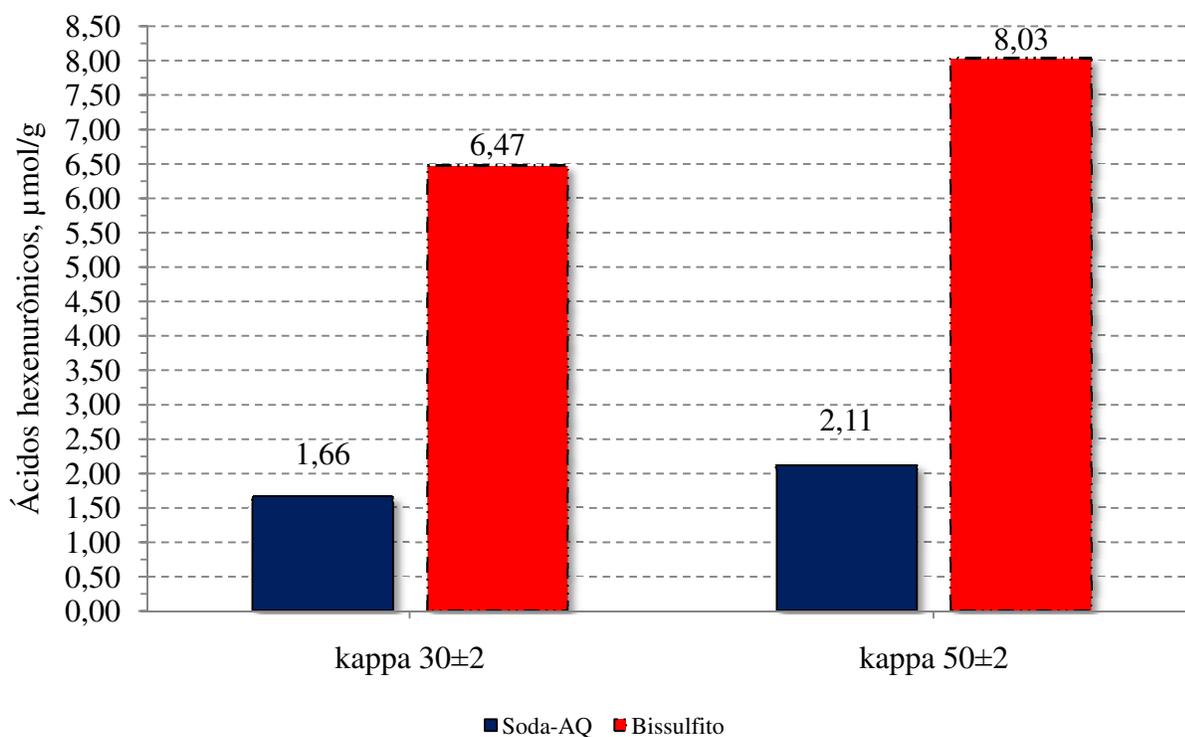


Figura 10 - Ácidos hexenurônicos das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2

Os ácidos hexenurônicos são formados pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos, presentes nas xilanas. As condições de polpação que mais influenciam o teor de ácidos hexenurônicos na polpa são álcali ativo e temperatura. A formação de ácidos hexenurônicos não é desejável, especialmente para polpas destinadas ao processo de branqueamento, já que os mesmos, além de consumirem os reagentes químicos, também causam reversão de alvura (VENTORIM et al., 2009). Os ácidos hexenurônicos são essencialmente formados durante os estágios iniciais de polpação (elevação de temperatura); na etapa de cozimento onde se atinge a temperatura máxima, o teor de ácidos hexenurônicos nas polpas decresce continuamente com o tempo devido a sua degradação e dissolução.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que os teores de ácidos hexenurônicos apresentaram uma ligeira diminuição em função do aumento do nível de deslignificação; para o processo soda-antraquinona o aumento do nível de deslignificação está relacionado ao aumento da carga alcalina e para o processo bissulfito base-magnésio está ligado ao tempo de cozimento.

De acordo com Daniel et al., (2003) conforme os hexenurônicos vão se formando durante a polpação, eles podem ser simultaneamente degradados no meio ou parcialmente eliminados como resultado da dissolução da xilana; tal fato explica a diminuição dos hexenurônicos em função do aumento de álcali ativo e a baixa concentração observada nas polpas do processo soda-antraquinona.

O teor de ácidos hexenurônicos presente nas polpas avaliadas neste trabalho são baixos se comparados com as quantidades presentes em polpas kraft de eucalipto derivadas de processos modificados experimentais, os quais estão na faixa de 55-75 $\mu\text{mol/g}$ de polpa, equivalendo dita concentração de 6 a 8 unidades de número kappa (COLODETTE et al., 2007).

Também foram feitos ensaios de viscosidades das polpas com kappa 30 ± 2 dos processos estudados, sendo apresentados no próximo segmento.

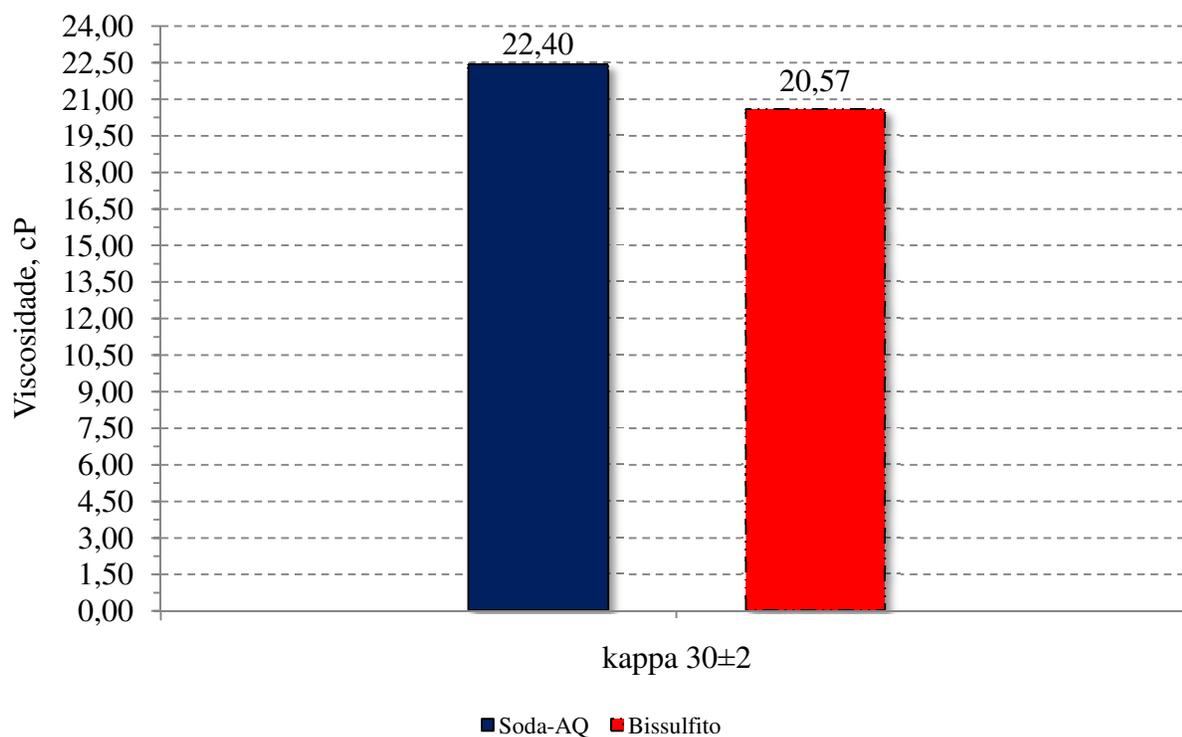


Figura 11 - Viscosidade das polpas celulósicas dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2

A viscosidade indica uma medida do grau de polimerização da celulose e está relacionada com a degradação da polpa celulósica (diminuição do peso molecular da celulose e hemicelulose) resultante da polpação e/ou branqueamento (TAPPI, 2007). A norma da mesma autoria usada indica que dito teste deve aplicar-se só a polpas celulósicas com teores de lignina de até 4%, porque em polpas celulósicas com números kappa acima de 35-40 unidades iriam ter seus resultados comprometidos, já que a solução de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (cuproetilenodiamina ou CED) usada como solvente ataca a celulose mais exitosamente do que a lignina, influenciando desse jeito a velocidade de fluxo da solução dentro do viscosímetro capilar.

Os resultados de viscosidade mostram uma pequena diferença entre os processos em função do mesmo número kappa. A maior viscosidade do processo soda-antraquinona se justifica pela menor carga e menor tempo de cozimento, produzindo-se como consequência um menor ataque a fração de carboidratos das polpas.

Sabe-se que nos processos de polpação ácidos, especificamente no bissulfito, a hidrólise ácida de ligações glicosídicas constitui a principal reação dos carboidratos. Os resultados mostram que o processo bissulfito apresenta polpa com menor viscosidade quando comparada com a polpa produzida com o processo soda-antraquinona. Geralmente, altas viscosidades

indicam uma maior preservação dos carboidratos e, por conseguinte, propriedades de resistência físico-mecânicas melhores, principalmente aquelas que dependem do enfeitramento de fibras, mas deve-se destacar que a utilização da viscosidade como parâmetro de qualidade da polpa é questionável conforme demonstrado por vários autores (CARNEIRO et al., 1995)

Deve-se mencionar que a maior preservação de hemiceluloses (carboidratos de baixo grau de polimerização) pode contribuir para redução da viscosidade da polpa celulósica sem que isto represente uma perda de qualidade da mesma.

2.4.3 Análise do processo de polpação através do licor negro

O monitoramento da lignina, álcali ativo, teor de sólidos entre outros parâmetros durante o processo de polpação é uma alternativa bastante interessante quando se tem por objetivo o monitoramento *on-line* e *real time* do processo de polpação.

A análise da cinética do processo de polpação através do licor negro coletado ao longo do cozimento se constitui em uma alternativa mais simples e objetiva quando comparada ao método convencional, o qual se utiliza análise da polpa. Nas tabelas 10 e 11 encontram-se os valores obtidos nas análises de licor negro dos cozimentos soda-antraquinona, e nas tabelas 12 e 13 expressam-se os resultados dos licores negros coletados dos cozimentos bissulfito.

Tabela 10 – Resultados dos parâmetros determinados nos licores negros do processo de polpação soda-antraquinona, kappa 30±2

Tempo, hr:min.	Tempo, %	Temp., °C	Fator H	Lignina, % *	pH	AA, %
0:00	0,00	25,00	-	100,00	14,18	19,00
0:20	14,30	61,00	-	95,08	13,89	18,51
0:40	28,60	98,00	-	88,23	13,67	17,85
1:00	42,90	134,00	6,00	57,12	13,71	15,64
1:20	57,10	170,00	297,00	38,19	13,78	13,42
1:40	71,40	170,00	604,00	18,20	13,60	11,06
2:00	85,70	170,00	911,00	13,55	13,40	10,63
2:20	100,00	170,00	1218,00	14,25	13,03	9,31

Nota: Sinal convencional utilizado:

* % de lignina em relação ao teor de lignina inicial da madeira

AA álcali ativo residual

- Dado numérico igual a zero

Tabela 11 – Resultados dos parâmetros determinados nos licores negros do processo de polpação soda-antraquinona, kappa 50±2

Tempo, hr:min.	Tempo, %	Temp., °C	Fator H	Lignina, % *	pH	AA, %
0:00	0,00	25,00	-	100,00	14,37	15,00
0:20	14,30	61,00	-	97,38	13,92	14,24
0:40	28,60	98,00	-	92,07	13,89	13,45
1:00	42,90	134,00	6,00	80,11	13,81	9,78
1:20	57,10	170,00	297,00	71,99	13,58	7,54
1:40	71,40	170,00	604,00	56,83	13,06	6,33
2:00	85,70	170,00	911,00	50,51	12,32	4,47
2:20	100,00	170,00	1218,00	44,01	11,47	3,78

Nota: Sinal convencional utilizado:

* % de lignina em relação ao teor de lignina inicial da madeira

AA álcali ativo residual

- Dado numérico igual a zero

Tabela 12 – Resultados dos parâmetros determinados nos licores negros do processo de polpação bissulfito, kappa 30±2

Tempo, hr:min.	Tempo, %	Temp., °C	Fator H	Lignina, % *	pH	SO₂, %		
						Total	Livre	Comb.
0:00	0,00	25,00	-	100,00	4,18	5,35	2,69	2,66
2:00	21,05	50,00	-	98,56	4,17	5,33	2,66	2,67
4:00	42,11	97,00	-	98,23	4,14	5,21	2,59	2,61
6:00	63,16	145,00	100,00	97,17	4,00	5,23	2,54	2,69
6:30	68,42	155,00	105,00	93,10	3,84	5,14	2,47	2,67
7:00	73,68	155,00	484,00	86,98	3,52	4,59	2,31	2,27
7:30	78,94	155,00	613,00	73,93	3,34	3,87	2,04	1,83
8:00	84,21	155,00	742,00	67,36	3,20	3,30	1,77	1,53
8:30	89,47	155,00	828,00	55,56	3,09	2,94	1,59	1,36
9:00	94,73	155,00	999,00	53,52	2,99	2,45	1,38	1,07
9:30	100,00	155,00	1128,00	44,77	2,93	2,17	1,16	1,01

Nota: Sinal convencional utilizado:

* % de lignina em relação ao teor de lignina inicial da madeira

AA álcali ativo residual

- Dado numérico igual a zero

Tabela 13 – Resultados dos parâmetros determinados nos licores negros do processo de polpação bissulfito, kappa 50±2

Tempo, hr:min.	Tempo, %	Temp., °C	Fator H	Lignina, % *	pH	SO ₂ , %		
						Total	Livre	Comb.
0:00	0,00	25,00	-	100,00	4,36	4,98	2,49	2,49
2:00	24,00	50,00	-	99,80	4,35	5,19	2,60	2,59
4:00	48,00	97,00	-	99,19	4,34	5,17	2,57	2,60
6:00	72,00	145,00	100,00	98,68	4,18	5,07	2,51	2,56
6:30	78,00	155,00	105,00	93,94	3,98	4,72	2,34	2,38
7:00	84,00	155,00	484,00	87,06	3,76	4,17	2,15	2,01
7:30	90,00	155,00	613,00	81,79	3,61	3,55	1,91	1,64
8:00	96,00	155,00	742,00	71,39	3,54	2,95	1,65	1,29
8:20	100,00	155,00	828,00	54,78	3,42	2,57	1,43	1,13

Nota: Sinal convencional utilizado:

* % de lignina em relação ao teor de lignina inicial da madeira

AA álcali ativo residual

- Dado numérico igual a zero

Para uma melhor compreensão, os resultados apresentados nas tabelas anteriores foram plotados em gráficos.

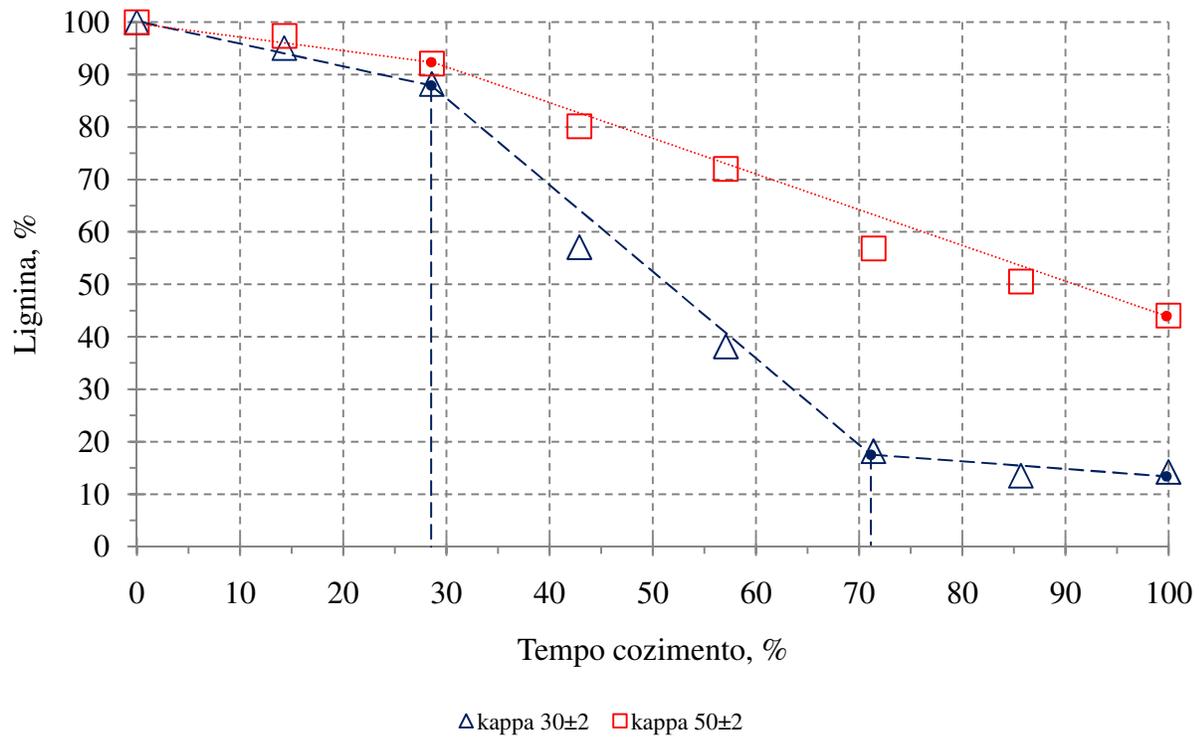


Figura 12 - Teor de lignina residual das polpas celulósicas do processo soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento

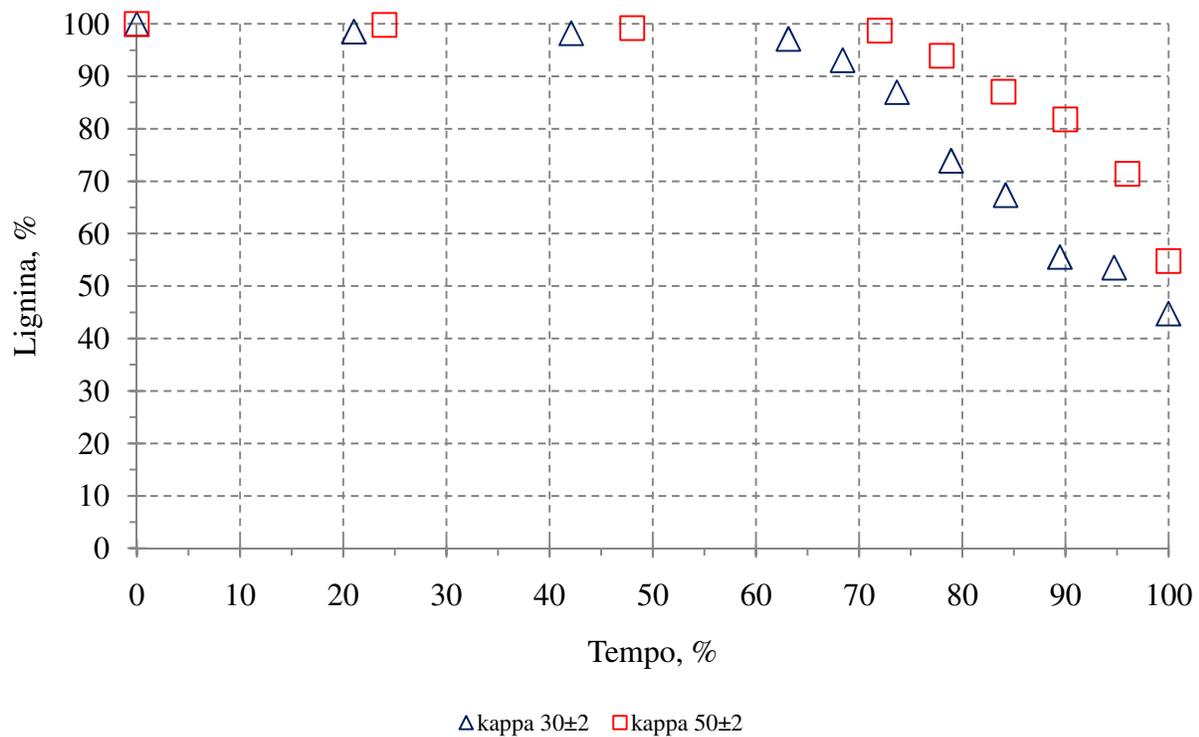


Figura 13 - Teor de lignina residual das polpas celulósicas do processo bissulfito, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento

Analisando os resultados da figura 12, podem-se identificar, no número kappa 30 ± 2 as típicas três fases de deslignificação bem definidas ao longo do cozimento: a inicial, que vai desde o começo do cozimento até o 28,60% deste; a principal, sendo a maior fase, até o 71,42%; e finalmente, a residual. Enquanto que no kappa 50 ± 2 não se denota a terceira fase chamada de residual, a causa de ter-se usado um álcali ativo menor, pretendendo-se igualmente um número kappa superior, sendo a deslignificação menos agressiva, chegando só até a fase principal.

Agora, nos cozimentos do processo bissulfito denotam-se só duas fases, e este fato pode ser explicado pela lenta ação, aquecimento e penetração/difusão do licor bissulfito nos cavacos. Segundo Hägglund (1951), a remoção de lignina no transcorrer do processo bissulfito é descrito como um processo de duas fases como foi comprovado na figura 13. Primeiro a sulfonação da lignina produz ácido lignosulfônico. Em seqüência, as reações de hidrólise do ácido lignosulfônico se iniciam gerando componentes solúveis em água. A interseção destas 2 fases acontece no kappa 30 ± 2 aos 63,15% e no kappa 50 ± 2 a primeira fase vai até o 72,00%.

Desconsiderando-se o importante fato da grande diferença de duração dos processos envolvidos, a deslignificação é muito mais efetiva no cozimento soda-antraquinona, que, em média, chega a dissolver 52,34 e 23,95% do total de lignina na metade do cozimento (70 minutos) para polpas celulósicas com kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 respectivamente, e no processo bissulfito tem valores de 2,16 e 0,85% para os mesmos tipos de polpas e, teoricamente no mesmo transcurso de tempo, já que como foi mostrado anteriormente, os tempos são bem mais amplos e a metade do processo ocorre aos 285 e 250 minutos respectivamente. É importante também fazer notar que, no cozimento bissulfito a taxa de deslignificação só começa a acentuar-se, em média aos 67,57% do tempo transcorrido, quando são ultrapassados os 143°C.

Foram medidos e analisados nos licores negros dos processos estudados os valores referentes ao pH, parâmetro de muita importância, apresentado a continuação.

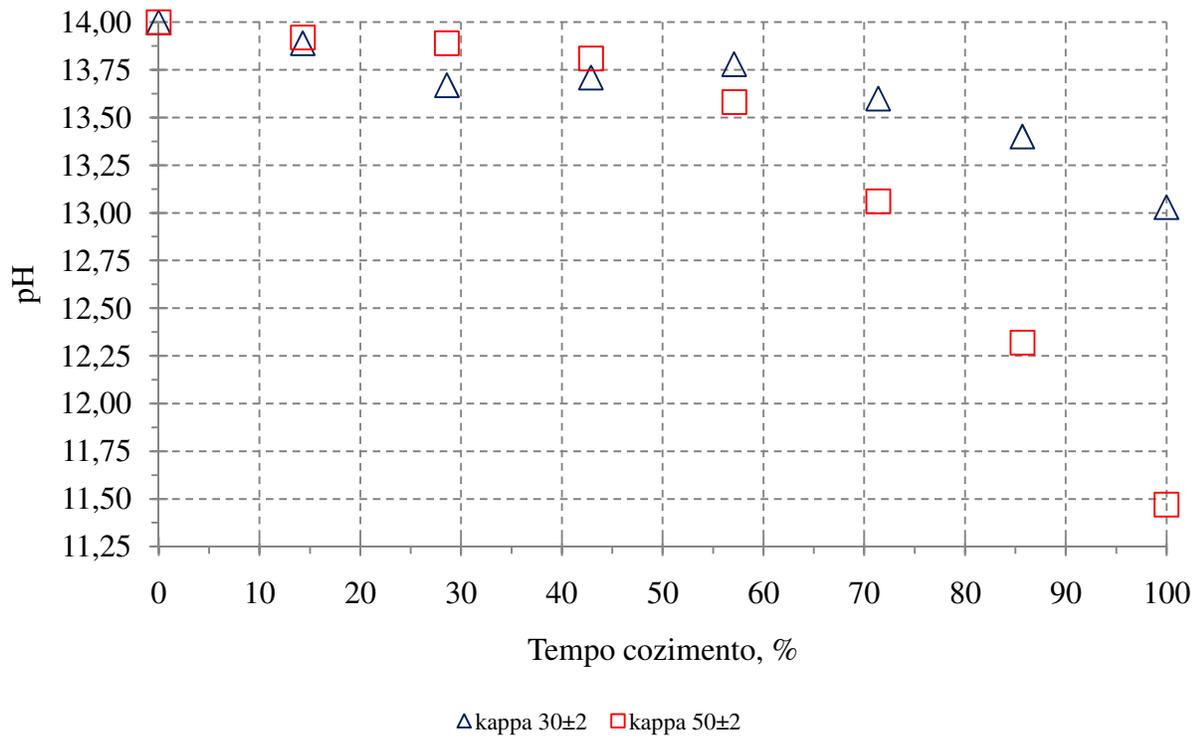


Figura 14 - pH dos licores negros do processo soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento

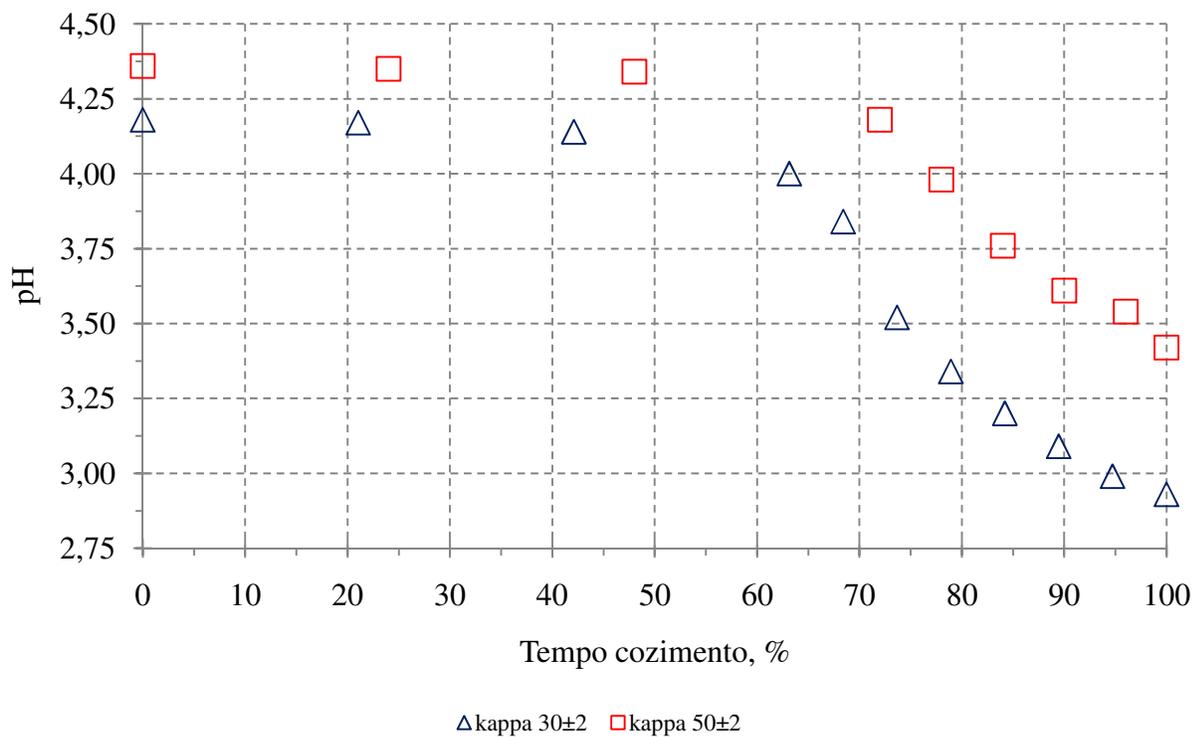


Figura 15 - pH dos licores negros do processo bissulfito, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento

As reações químicas do processo de polpação soda-antraquinona ocorrem em meio alcalino. Conforme visualizado na figura 14, o pH do licor sofre uma redução gradativa ao longo do cozimento sendo esta mais drástica no cozimento com menor álcali ativo inicial. Essa diminuição da alcalinidade do licor ocorre especialmente pelo seu consumo na neutralização de ácidos orgânicos formados pela degradação dos carboidratos. Santos (2005) ressalta que é extremamente importante que o pH do licor de cozimentos alcalinos ao final do cozimento estejam acima a 11, pois indica a presença de suficiente álcali residual, capaz de prevenir a precipitação de componentes orgânicos, inclusive a lignina.

No cozimento ácido bissulfito, o pH do licor observado na figura 15, é muito importante, já que o SO_2 livre, que confere a ação deslignificante, vai se formando paulatinamente com a pressão e temperatura. A partir do ponto de temperatura máxima de cozimento deve-se controlar o pH liberando pressão do digestor e com isto descarregando parte do SO_2 livre, o qual em excesso, somado a os ácidos liberados pela madeira, acidifica extremamente o licor de cozimento, causando a queima a polpa. Assim como nos processos alcalinos, o pH também deve ser controlado nos processos ácidos. A ação deslignificante vai se gastando, visto que o licor de cozimento vai reagindo com os componentes da madeira, assim é recomendado que o pH do cozimento não seja inferior a 3 unidades para não causar danos a qualidade da polpa. Isto é possível mantendo controle na pressão do digestor em torno aos 5 kg/cm^2 , não sem deixar de acompanhar os teores de SO_2 total, livre e combinado residual, por fatos melhor explicados nos comentários da figura 17, a continuação.

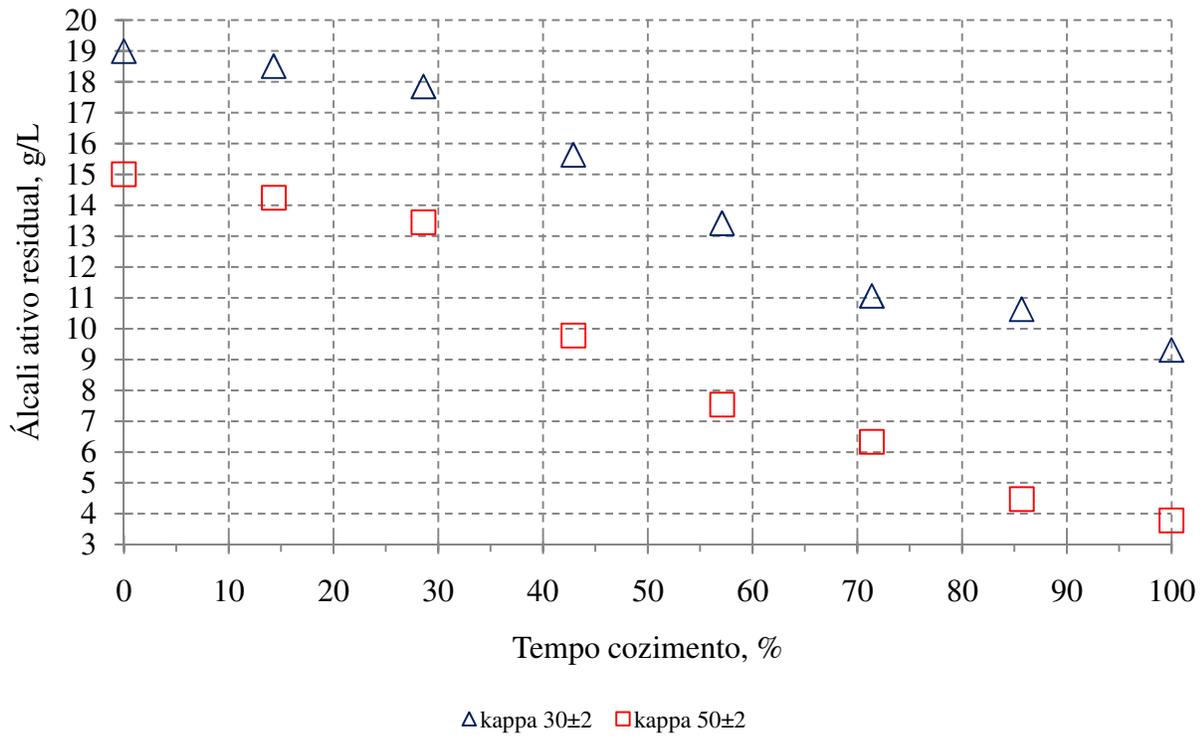


Figura 16 - Álcali ativo residual dos licores negros do processo soda-antraquinona, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento

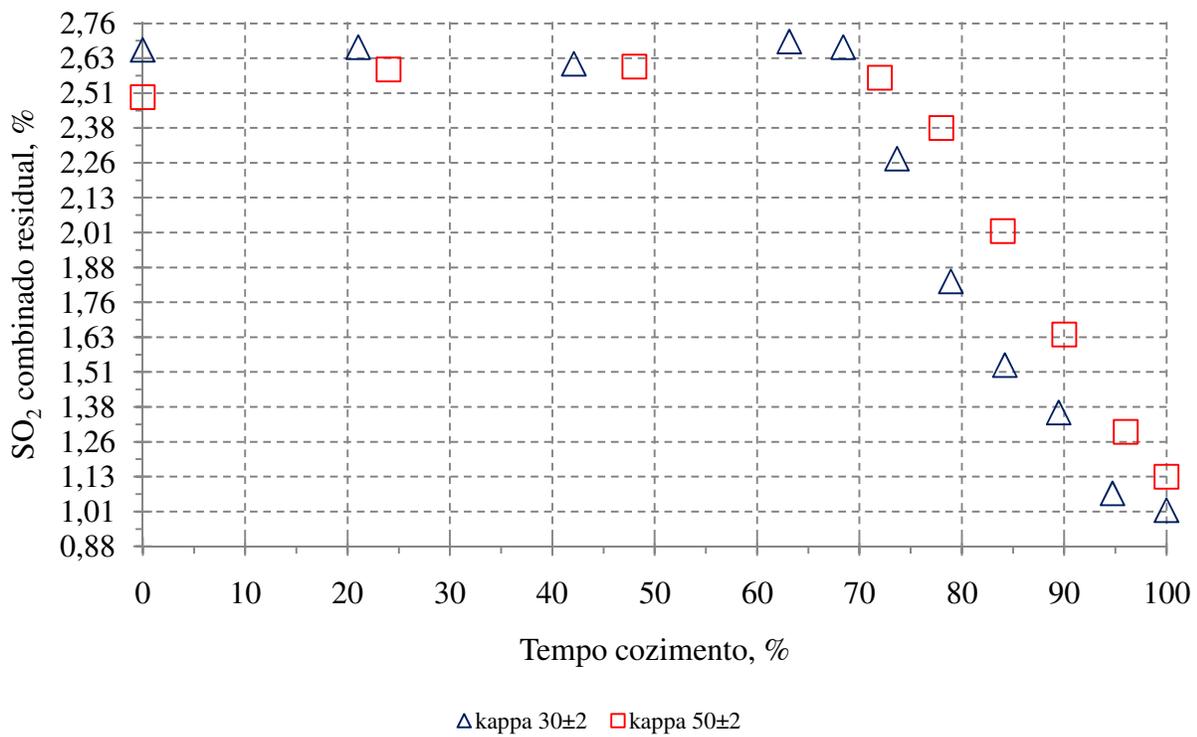


Figura 17 - SO₂ combinado residual dos licores negros do processo bissulfito, kappa 30±2 e 50±2 em função do tempo de cozimento

Observa-se pela figura 16 que a maior parte do álcali ativo é consumida durante a fase de impregnação (70,63 e 50,00% para as polpas branqueáveis e não - branqueáveis respectivamente), tal fato está relacionado com a intensiva degradação dos carboidratos na fase inicial de cozimento. Segundo Gomide (1979), a maior parte do álcali utilizado na polpação é consumida na neutralização dos ácidos formados pela degradação das hemiceluloses e da celulose. Pode-se observar que após iniciada a fase de cozimento, o álcali ativo é consumido lentamente. Nessa fase ocorre a intensa degradação da lignina, que consome baixa porção do álcali ativo utilizado no cozimento quando comparado ao consumo ocorrido pelos carboidratos. Nos cozimentos efetuados para atingir o número kappa 50 ± 2 com álcali ativo inicial de 15%, nota-se, igual que no controle do pH, que o álcali ativo residual foi ligeiramente insuficiente, já que segundo Lombardo e Padilla (1998), é importante que o álcali ativo no final do processo não caia a níveis tão baixos, podendo de esta forma comprometer a qualidade da polpa através da reprecipitação da lignina, tendo-se como referência média prática valores entre 5 e 13g/L.

Na figura 17, foi tomado como parâmetro de controle o teor de SO_2 combinado, o qual relaciona o teor de SO_2 total e livre da solução. Segundo Rydholm e Lagergren (1959), a concentração aniônica inicial de bissulfito (SO_2 combinado) é essencial para evitar reações de condensação extensas, especialmente no final do cozimento. Devido a este fato, tomou-se como referência média prática valores acima de 1% de SO_2 combinado, visto que o pH baixa drasticamente, valores inferiores ao citado não adianta liberar pressão do digestor para controlar estes parâmetros e a polpa sofre queima por reação ácido/temperatura.

2.4.4 Propriedades físico-mecânicas das polpas celulósicas

As resistências das polpas celulósicas são fatores determinantes na sua futura aplicação visando a produção de papéis com finalidades específicas.

Existem vários ensaios de resistência que podem ser feitos na polpa celulósica e os mais comuns são: permeância ao ar, à tração, ao arrebatamento ou estouro, ao rasgo e alongamento.

Tabela 14 – Resultados dos ensaios físicos-mecânicos das polpas celulósicas do processo soda-antraquinona, kappa 30±2

Ensaio	Tempo de refino, min.			
	0	20	40	60
	Média			
Drenabilidade (°SR)	12,00	17,17	32,17	47,92
Volume específico aparente, cm ³ /g	3,26	2,09	1,84	1,68
Alvura, %	23,20	-	-	-
Permeância ao ar, s/100mL	--	--	5,02	30,41
Índice de arrebatamento, kPa.m ² /g	0,99	3,25	4,14	4,64
Índice de tração, Nm/g	22,47	70,81	76,45	79,14
Alongamento, %	0,89	2,75	3,88	3,89
Índice de rasgo, mN.m ² /g	10,57	13,03	9,88	8,15

Nota: Sinal convencional utilizado:

- Não se aplica dado numérico

-- Dado numérico igual a zero

Tabela 15 - Resultados dos ensaios físicos-mecânicos das polpas celulósicas do processo soda-antraquinona, kappa 50±2

Ensaio	Tempo de refino, min.			
	0	20	40	60
	Média			
Drenabilidade (°SR)	11,25	15,58	26,08	39,23
Volume específico aparente, cm ³ /g	3,57	2,29	1,92	1,76
Alvura, %	16,53	-	-	-
Permeância ao ar, s/100mL	--	--	6,10	30,47
Índice de arrebentamento, kPa.m ² /g	0,75	4,23	5,71	5,40
Índice de tração, Nm/g	13,17	52,58	62,93	64,20
Alongamento, %	0,82	3,07	3,90	4,11
Índice de rasgo, mN.m ² /g	8,96	20,81	14,67	12,75

Nota: Sinal convencional utilizado:

- Não se aplica dado numérico

-- Dado numérico igual a zero

Tabela 16 - Resultados dos ensaios físicos-mecânicos das polpas celulósicas do processo bissulfito, kappa 30±2

Ensaio	Tempo de refino, min.			
	0	20	40	60
	Média			
Drenabilidade (°SR)	15,67	22,83	44,33	60,67
Volume específico aparente, cm ³ /g	2,40	1,84	1,62	1,45
Alvura, %	37,50	-	-	-
Permeância ao ar, s/100mL	--	2,24	13,80	64,49
Índice de arrebentamento, kPa.m ² /g	0,93	4,20	5,88	6,23
Índice de tração, Nm/g	16,01	49,58	63,73	71,46
Alongamento, %	0,85	2,95	3,94	4,41
Índice de rasgo, mN.m ² /g	10,14	24,51	17,22	13,78

Nota: Sinal convencional utilizado:

- Não se aplica dado numérico

-- Dado numérico igual a zero

Tabela 17 - Resultados dos ensaios físicos-mecânicos das polpas celulósicas do processo bissulfito, kappa 50±2

Ensaio	Tempo de refino, min.			
	0	20	40	60
	Média			
Drenabilidade (°SR)	14,00	18,50	33,08	44,00
Volume específico aparente, cm ³ /g	2,78	1,94	1,71	1,54
Alvura, %	34,93	-	-	-
Permeância ao ar, s/100mL	--	2,24	9,60	43,01
Índice de arrebentamento, kPa.m ² /g	1,31	3,40	4,06	4,53
Índice de tração, Nm/g	28,84	78,69	81,01	90,58
Alongamento, %	0,96	2,75	3,97	3,66
Índice de rasgo, mN.m ² /g	11,80	13,90	11,39	8,87

Nota: Sinal convencional utilizado:

- Não se aplica dado numérico

-- Dado numérico igual a zero

No ensaio permeância ao ar, para algumas amostras, principalmente sem ou com pouco refino, não foi possível obter leitura no cronômetro devido à rápida passagem do ar.

Tais fatores dependem, entre outros, do tipo de fibras, do comprimento e espessura das fibras, da flexibilidade das fibras individuais, do número de ligações entre fibras, da resistência das ligações individuais, da gramatura do papel, da umidade e do volume específico aparente e/ou densidade aparente.

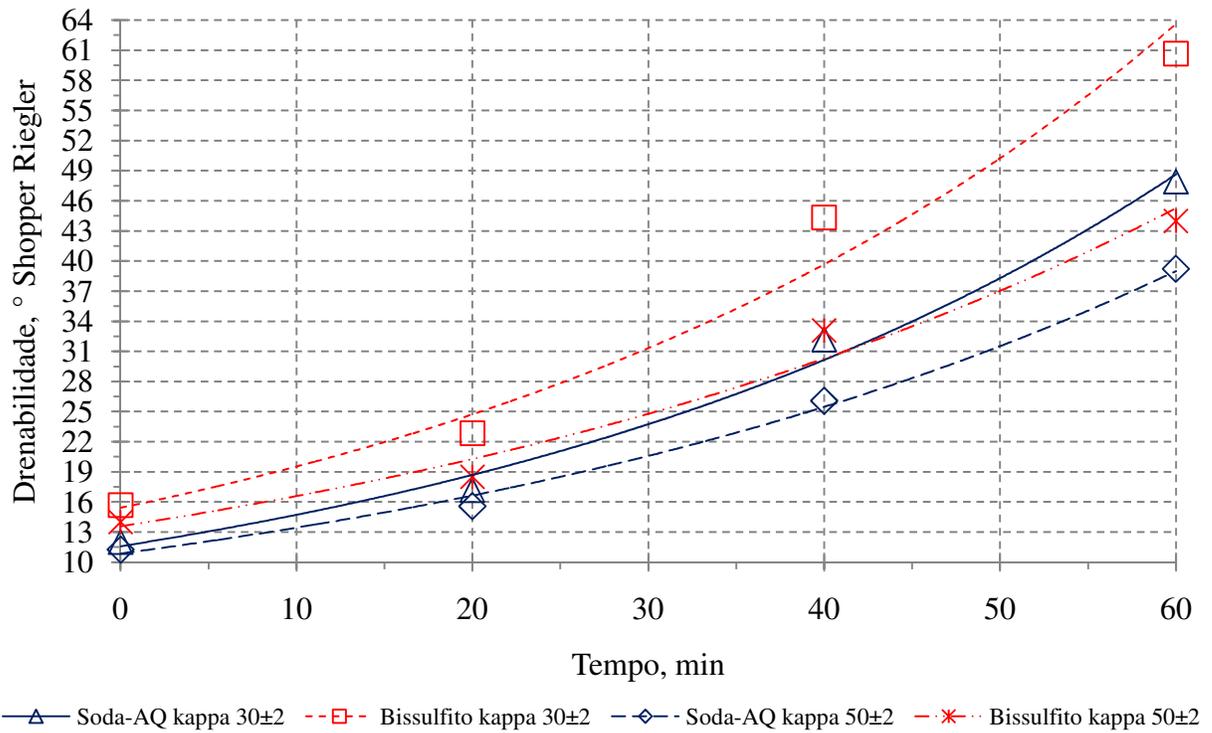


Figura 18 - Drenabilidade das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função do grau de refino

Os resultados apresentados nas figura 18 mostram que as polpas bissulfito, para ambos números kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 apresentam maior facilidade de refino quando comparadas com as polpas derivadas do processo soda-antraquinona. Considerando-se que o refino é uma etapa do processo produtivo que se caracteriza por elevado consumo de energia, a maior facilidade de refino das polpas bissulfito base magnésio pode ser considerado vantajosa.

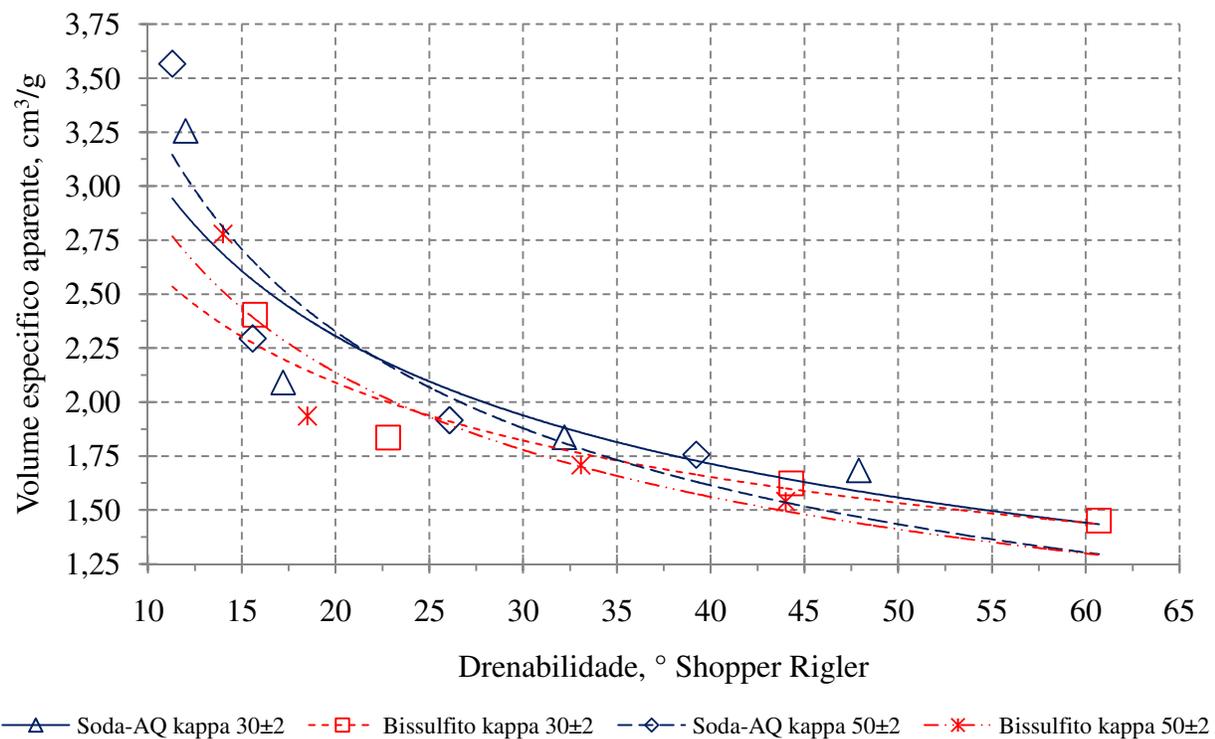


Figura 19 - Volume específico aparente das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade

O volume específico aparente é uma característica especialmente importante para papéis de imprimir e escrever e que está relacionado com as dimensões transversais da fibra e com a intensidade de refino.

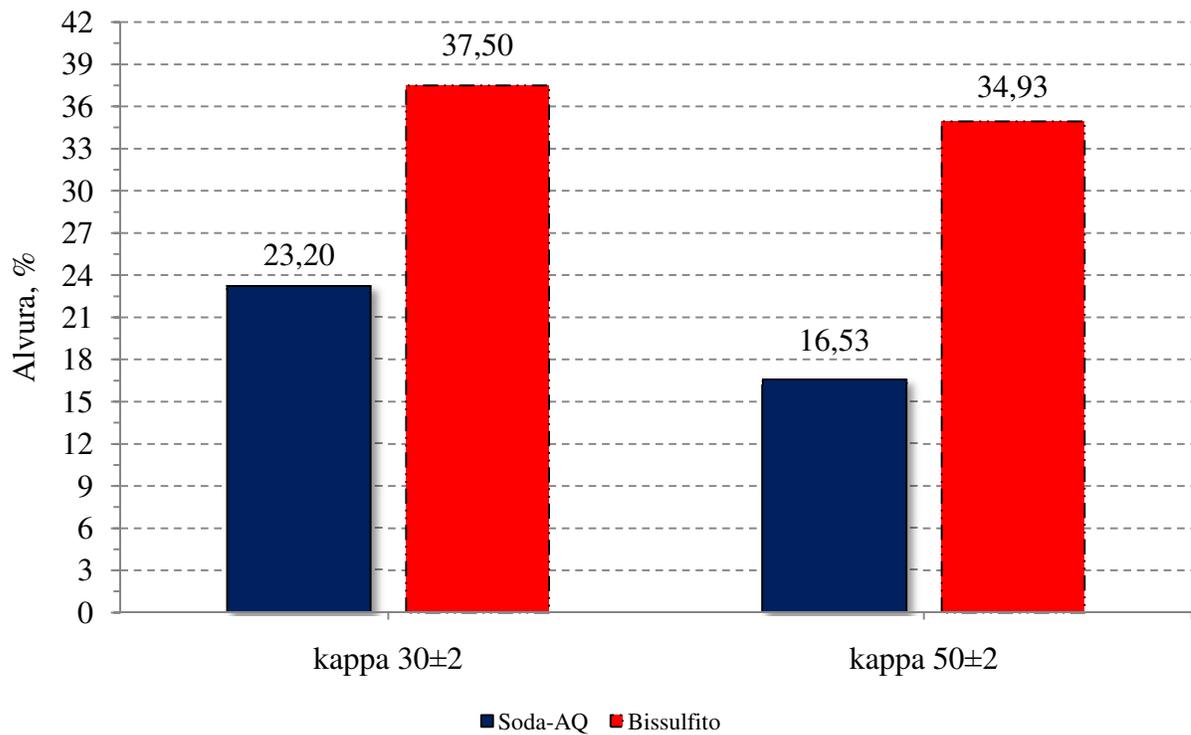
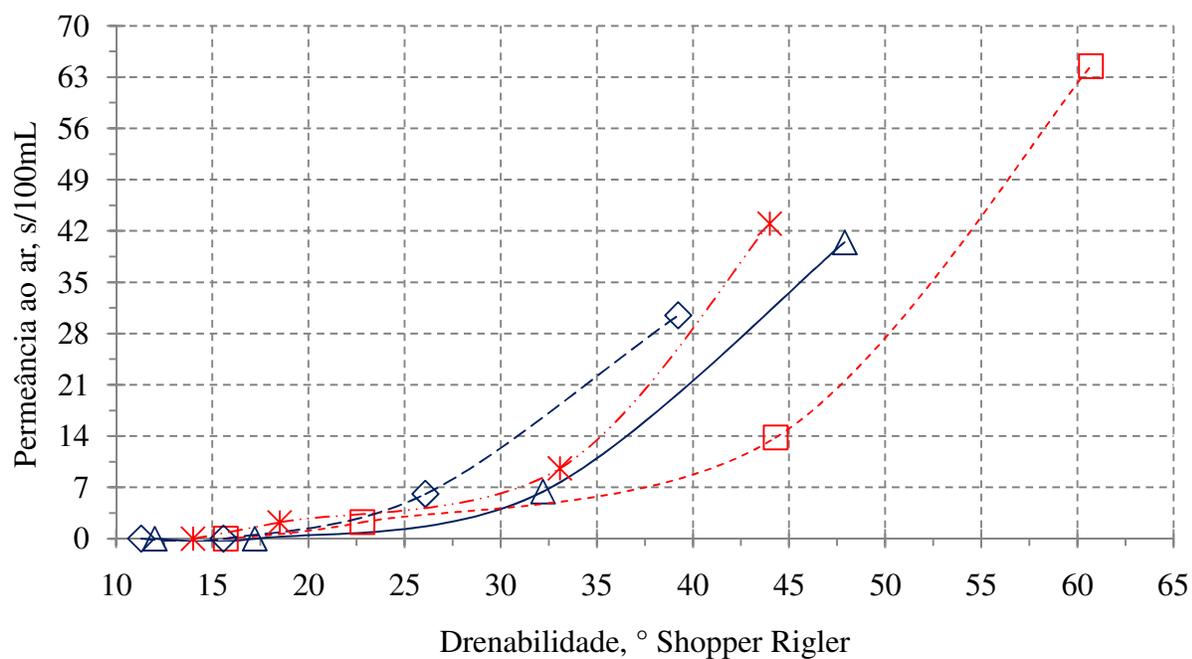


Figura 20 - Alvuras das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito

Os resultados de alvura mostram que em ambos os níveis de deslignificação considerados neste trabalho, o processo bissulfito apresenta alvura bastante superior ao soda-antraquinona; 14,30 e 18,40 pontos de diferença nas polpas com números kappa 30±2 e 50±2 respectivamente. Os maiores níveis de alvura das polpas bissulfito base magnésio após o processo de podem ser especialmente importantes nas polpas destinadas ao branqueamento por representar a possibilidade de menor consumo de reagentes necessários a obtenção de polpas com elevados níveis de alvura na etapa de branqueamento.



—△— Soda-AQ kappa 30±2 - - □ - - Bissulfito kappa 30±2 -◇- Soda-AQ kappa 50±2 - * - Bissulfito kappa 50±2

Figura 21 – Permeância ao ar das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade

A resistência à passagem de ar é uma propriedade das polpas celulósicas que indica o grau de porosidade da folha e esta característica apresenta correlação com diversos parâmetros de qualidade da polpa bem como do processo de produção de papel, como por exemplo o desaguamento em mesa plana; está também relacionada à capacidade de ligação inter-fibras, que por sua vez é função do grau de refino.

Os resultados na figura 21 mostram que as polpas apresentam padrões semelhantes em relação ao desenvolvimento da permeância ao ar no processo de refino, sendo que para as polpas soda-antraquinona, um mesmo nível de resistência a passagem de ar requer um menor grau de refino em comparação as polpas bissulfito base magnésio.

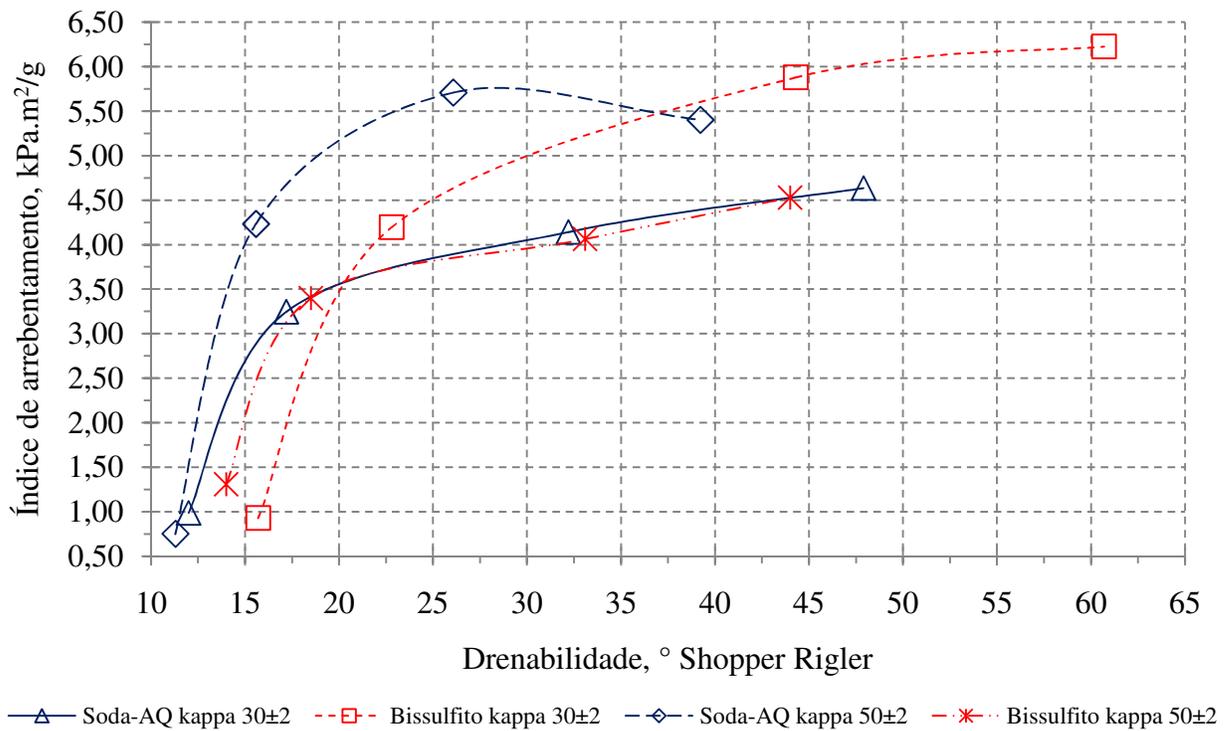


Figura 22 – Índice de arrebentamento das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade

O teste de arrebentamento consiste em submeter a folha a uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico circular, até provocar o arrebentamento desta.

Na figura 22 está apresentada a relação entre índice de arrebentamento e drenabilidade. As polpas soda-antraquinona kappa 50±2 apresentaram o mais elevados níveis de resistência ao arrebentamento, seguida pela polpa bissulfito com mesmo número kappa, o que mostra que polpas com diferentes níveis de deslignificação podem ser aplicações distintas no que diz respeito a produção de diferentes tipos de papéis.

Os valores de resistência ao arrebentamento foram superiores aos encontrados por Bittencourt (2004), que relatou ter encontrado valores entre 3,20 e 4,00 kPa.m²/g estudando árvores de *Pinus taeda* com idade entre 10 e 20 anos, porem foram semelhantes aos valores observados por Nigoski (2005) que obteve valores de índice de arrebentamento entre 4,63 a 6,71 kPa.m²/g estudando árvores de *Pinus taeda* com diferentes idades.

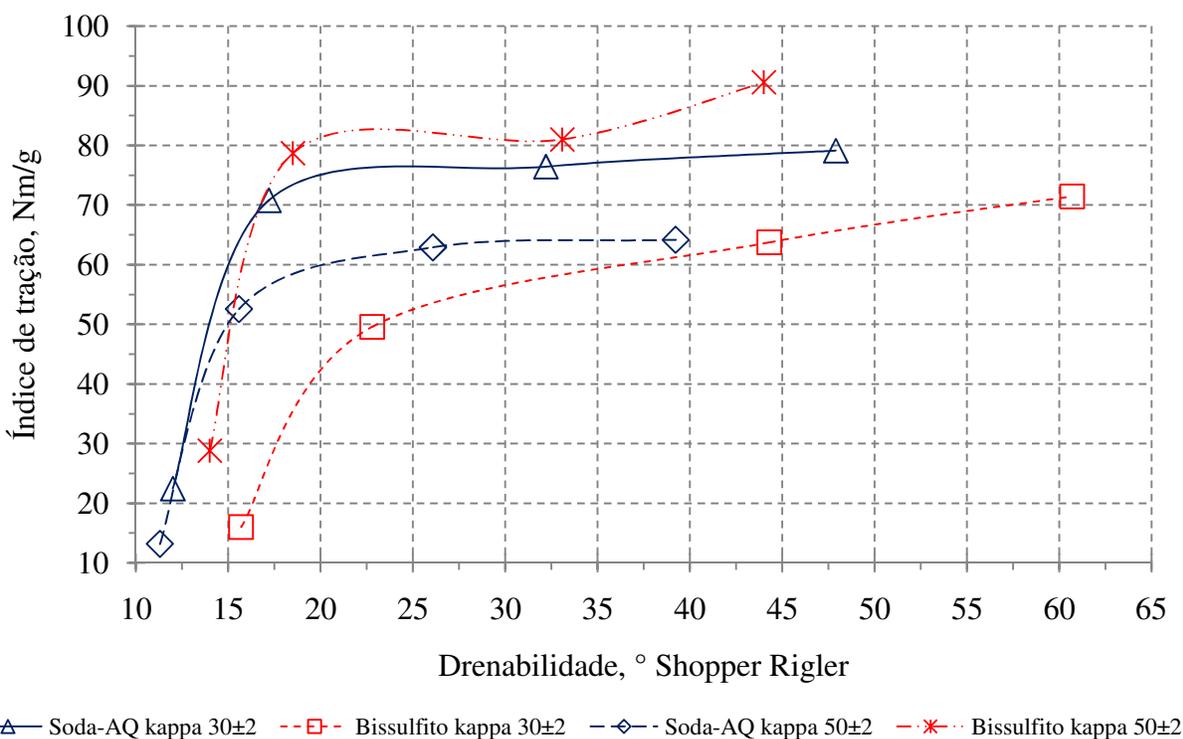


Figura 23- Índice de tração das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito, kappa 30±2 e 50±2 em função da drenabilidade

Para a determinação da resistência à tração, submete-se um corpo de prova de largura e comprimento especificados a um esforço de tração uniformemente crescente até a sua ruptura. A resistência à tração também pode ser expressa pelo chamado comprimento de auto-ruptura (CAR), definido como o comprimento de uma tira de papel que, quando suspensa, se rompe sob seu próprio peso.

A resistência à tração é influenciada por outras variáveis relacionadas as dimensões das fibras tais como índice de enfiamento e o coeficiente de flexibilidade.

Os resultados da figura 23 mostram que a polpa bissulfito base magnésio com número kappa 50±2 possui o melhor resultado, seguida pela polpa soda-antraquinona, kappa 30±2. Estes valores estão próximos aos encontrados por Nigoski (2005), onde o autor observou valores de índice de tração entre 57,49 e 95,04 Nm/g em seu estudo avaliando árvores de *Pinus taeda* com idades variando entre 10 e 17 anos, porém extremamente superiores a Bittencourt (2004), que determinou valores para o índice de tração variando entre 46,30 e 47,10 Nm/g estudando árvores de *Pinus taeda* com idade entre 10 e 20 anos.

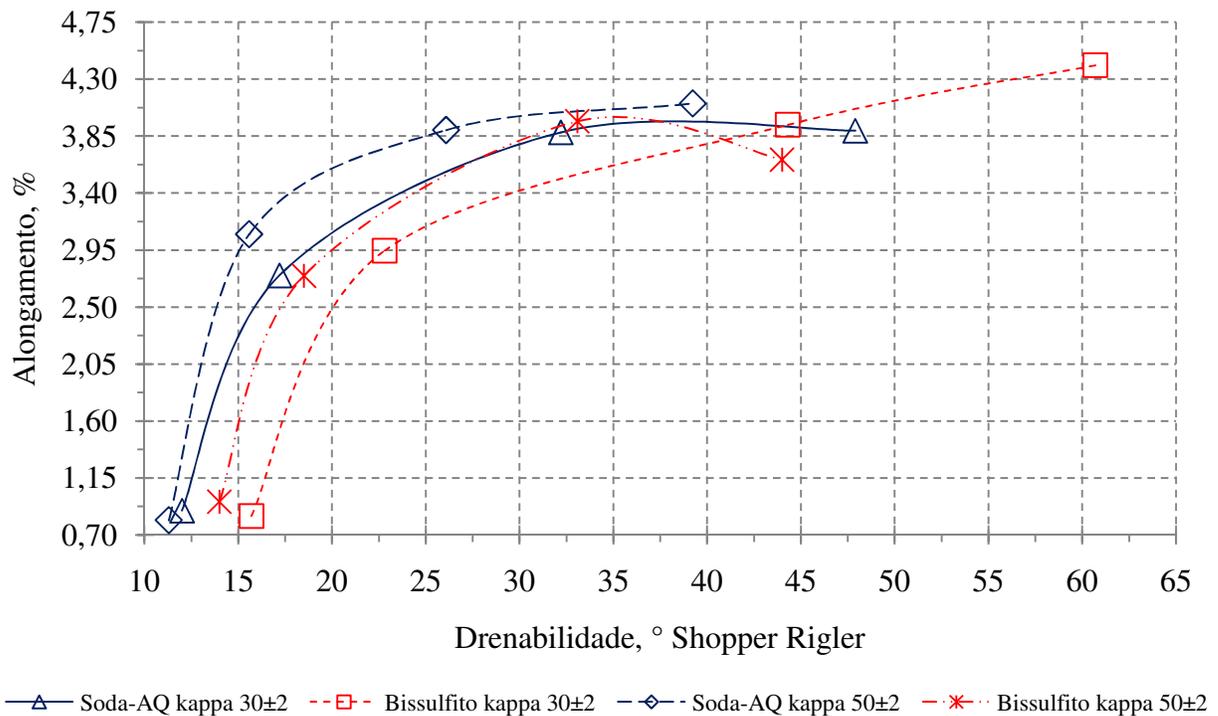


Figura 24 – Alongamento das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade

O alongamento é uma propriedade da polpa celulósica de importância quando da fabricação de certos tipos de papéis, especialmente os de embalagem. É determinado simultaneamente com a medição da resistência à tração, através de um acessório do dinamômetro. É expresso em porcentagem e indica quanto o papel deforma antes de sua ruptura.

Os valores de alongamento foram bastante semelhantes entre as polpas consideradas neste trabalho. Por sua vez, estes valores, em média, são ligeiramente superiores aos apresentados por Bittencourt (2004), variando entre 2,40 e 3,70% estudando árvores de *Pinus taeda* com idade entre 10 e 20 anos.

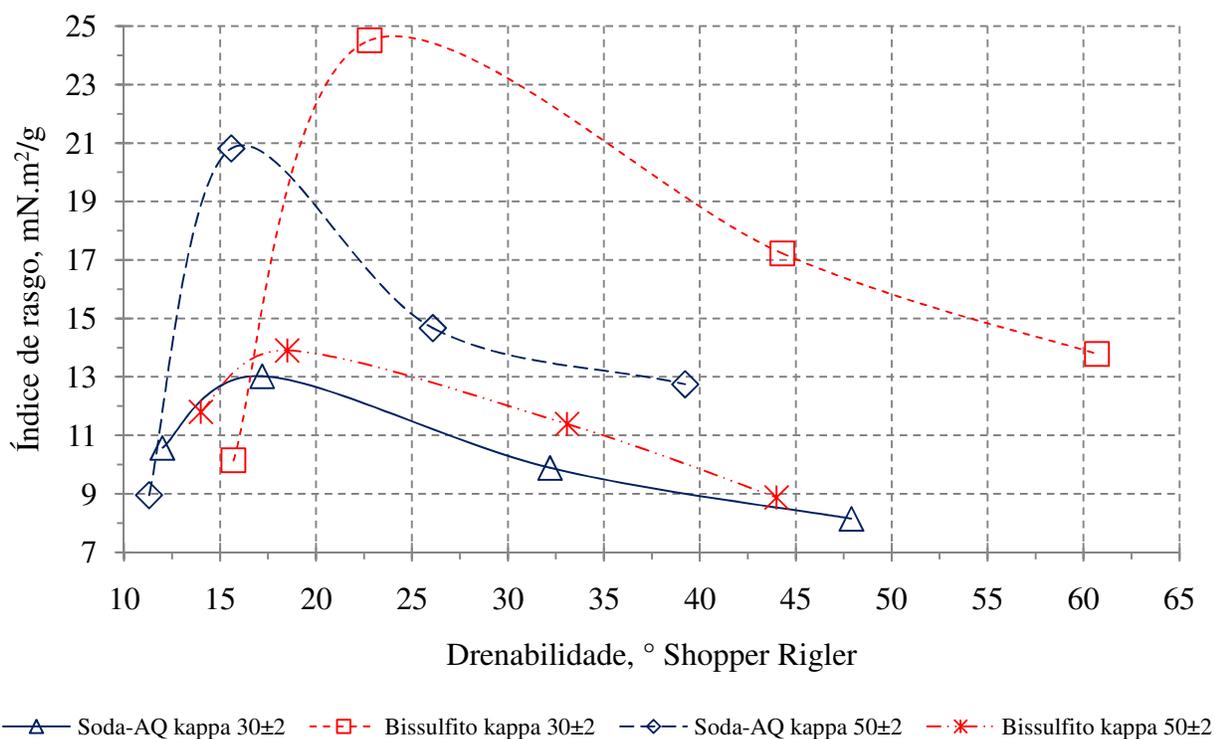


Figura 25 – Índice de rasgo das polpas celulósicas dos processos soda-antraquinona e bissulfito em função da drenabilidade

A resistência ao rasgo mede o trabalho realizado ao se rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento especificado ter sido realizado. É uma das principais características das polpas celulósicas por estar associada tanto a qualidade do papel que será produzido como ao desempenho (*runnability*) das máquinas de papel.

O índice de rasgo é influenciado, principalmente, pela resistência intrínseca, pelo comprimento, pela espessura da parede das fibras e pelas ligações interfibras. Na figura 25 estão apresentados os valores do índice de rasgo correlacionado com a drenabilidade. Pode observar-se que, em todos os casos, 20 minutos de refino é mais do que suficiente para melhorar definitivamente a resistência nas polpas, já que seus valores se vem comprometidos e diminuídos com um refino excessivo neste caso.

Os valores de resistência aos rasgo, expresso pelo índice de rasgo, observados para as polpas consideradas neste trabalho foram pouco superiores aos que Nigoski (2005) obteve em seu estudo, cuja variação ficou entre 10,68 e 18,25 mN.m²/g estudando árvores de *Pinus taeda* com diferentes idades, porém bem inferiores aos valores observados por Bittencourt (2004), que encontrou valores para o índice de rasgo variando entre 20,00 e 30,00 mN.m²/g estudando árvores de *Pinus taeda* com idade entre 10 e 20 anos.

3 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho referente a comparação dos processos soda-antraquinona e bissulfito base magnésio visando a obtenção de polpas celulósicas com dois níveis de deslignificação a partir de cavacos de *Bambusa vulgaris* Schrad. permitem concluir que:

- os cavacos de *Bambusa vulgaris* utilizados neste trabalho são representativos de material usualmente utilizado no Brasil para produção de polpa celulósica;

- os rendimentos depurados foram 3,00 e 4,63 pontos percentuais superiores para as polpas com números kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 respectivamente no processo soda-antraquinona comparado com o bissulfito base magnésio;

- a deslignificação é muito mais efetiva no cozimento soda-antraquinona, que, em média, chega a dissolver 52,34 e 23,95% do total de lignina na metade do cozimento (70 minutos) nas polpas celulósicas com kappa 30 ± 2 e 50 ± 2 respectivamente, e no processo bissulfito encontrou-se valores de 2,16 e 0,85% para os mesmos tipos de polpas e, teoricamente no mesmo transcurso de tempo, já que os tempos são bem mais amplos e a metade do processo ocorre aos 285 e 250 minutos respectivamente. É importante também fazer notar que, no cozimento bissulfito a taxa de deslignificação só começa a acentuar-se aos 67,57% do tempo transcorrido;

- os tempos totais de cozimento para o processo soda-antraquinona são, em média, 3,82 vezes menores quando comparado com o processo bissulfito base magnésio, o que tem impacto direto do dimensionamento de uma unidade de produção de polpa celulósica e conseqüentemente nos níveis de investimento;

- as polpas celulósicas obtidas a partir do processo soda-antraquinona mostraram-se superiores as polpas bissulfito base magnésio no que diz respeito às propriedades físico-mecânicas;

- as polpas bissulfito base magnésio se caracterizam por apresentarem alvuras mais elevadas em comparação às polpas soda-antraquinona;

O processo de polpação soda-antraquinona mostrou-se superior ao processo bissulfito base magnésio na produção de polpas celulósicas branqueáveis e não-branqueáveis a partir de *Bambusa vulgaris* Schard.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS *NBR – NM – ISO. Métodos de provas*. São Paulo, 2009.

ALMEIDA, F.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids para madeira de eucalipto**. 2003. 114 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ALMEIDA, J. M. **Estudos de maximização de rendimento e monitoramento da degradação dos constituintes da madeira de Eucalyptus em processo kraft contínuo**. 1999. 105 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa , 1999.

ANDRADE, A.S. **Qualidade da madeira, celulose e papel em Pinus taeda L.: Influência da idade de classe de produtividade**. 2006. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

AZZINI, A.; ARRUDA, M.C.Q.; CIARAMELLO, D.; SALGADO, A.L.; TOMAZELLO FILHO, M. Produção conjunta de fibras celulósicas e etanol a partir do bambu. *Bragantia*, Campinas, v. 46, n. 1, p. 17-25, 1987.

BARBELI, M.C. **Produção e utilização de energia na indústria de papel e celulose: Passado recente e perspectivas futuras**. 2003. 123 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BARRICHELO, L.E. **O Uso da madeira de Eucalyptus saligna Smith na obtenção de celulose pelo processo bissulfito – base magnésio**. 1971. 85 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1971.

BITTENCOURT, E. **Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel**. Curitiba. 2004. 61p. Dissertação de (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório anual 2008/2009**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/anual/rel2008.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2010.

BRASIL, M.A.M.; FOEKEL C.E.B.; BARRICHELO L.E.G.; HIGA A.R. Variação das características e das propriedades físico-mecânicas com refinação da celulose sulfato de madeira de *Eucalyptus saligna* SMITH. *IPEF*, Piracicaba, n. 5, p. 33-45, 1972.

BRITO, J.O.; TOMAZELLO FILHO, M.; SALGADO, A.L. Estudo sobre a constituição química do *Bambusa vulgaris*, visando a produção de polpa celulósica. *O Papel*, São Paulo, v. 47, n. 10, p. 64-68, out. 1986.

CARNEIRO, C.J.G., WEHR, T.R.; MANFREDI, VAIL, Efeito da viscosidade nas propriedades físico mecânicas de polpas branqueadas. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 28, 1995, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1995. p.227-233.

CASTRO E SILVA, R.M. **O bambu no Brasil e no mundo**. Disponível em : <http://www.institutoeu.com.br/arquivos/downloads/Bambu_no_Brasil_e_no_Mundo_56403.pdf> Acesso em: 05 jan. 2010.

COLODETTE, J.L. Effect of pulp delignification degree on fibre line performance and bleaching effluent load. **Bioresources**, Raleigh, v. 2, n. 2, p. 223-234, 2007.

DANIEL, I.G.; PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D.V.; SILVESTE, A.J.D. Conteúdo de ácidos hexenurônicos em polpas kraft de *Eucalyptus globulus*: variação com as condições de polpação e efeito na branqueabilidade ECF. **O Papel**, São Paulo, v. 64, n.7, p. 4-12, jul. 2003.

DIAS, R.L.V. Antraquinona, polissulfeto, oxigênio e hipoclorito – Fatores para a redução da energia de refino das polpas de eucalipto. In: 12º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, São Paulo: ABTCP, 1979. **Anais...**São Paulo, 1979. p.133.

FOELKEL C.E.B.; BARRICHELO, G.E.L. **Tecnologia de celulose e papel**. Piracicaba: IPEF, 1975. 207 p.

FOELKEL, C.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para a produção de celulose. **O Papel**, São Paulo, v. 53, n. 5, p. 5 1992.

FRIEDRICH, C.; VON MARTIUS, P.; EICHLER, A.W.; URBAN, I. **Flora brasiliensis on-line**. Disponível em: <<http://florabrasiliensis.cria.org.br/opus>> Acesso em: 07 fev. 2010.

GOMIDE, J.L. Antraquinona: um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeira. **O Papel**, São Paulo, v. 41, n. 10, p. 39-48, 1980.

GOMIDE, J.L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira durante polpação alcalina. **O Papel**, São Paulo, v. 40, n. 11, p. 119-128, nov. 1979.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, L.J.; OLIVEIRA, C.R. Estudos das potencialidades do *Bambusa vulgaris* para produção de papéis tipo Kraft. **O papel**, São Paulo, v. 28, n. 7, p. 38-42, 1982.

GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina do eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v. 41, n. 1, p. 67-72, nov. 1980.

HÄGGLUND, E. **Chemistry of wood**. New York: Academic Press, 1951. 631 p.

HOLTON, H.H.; CHAPMAN, F.L. Kraft pulping with anthraquinone: Laboratory and full-scale mill trials. **Tappi Journal**, New York, v. 60, n. 11, p. 139-153, 1977.

IPEF – INSTITUTO DE PESQUISAS FLORESTAIS. **Estatísticas**. Disponível em: <<http://www.ipef.br/>>. Acesso em: 30 mar. 2010.

LANDUCCI, L.L. Quinones in alkaline pulping. **TAPPI**, New York, v. 63, n.7, p. 95, 1980.

LEITNER, G.F. Spent sulfite liquor evaporators – design and performance. **TAPPI**, New York, v. 52, n. 7, p. 1296-1298, 1969.

LIMA, A.F.; TURQUETTI, A.; BARRETO, F.; VENTURA, J.W.; SILVEIRA, P.R.P. Antraquinona para redução das emissões de TRS: A experiência da RIOCELL. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 26., 1993 **Anais...** São Paulo: ABTCP, nov, 1993. p. 777.

LOMBARDO, C.; PADILLA, A. **Manual teórico práctico de conversión química de la madera y química ambiental**. Mérida: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, 1998. 55 p.

MOGOLLÓN, G.; AGUILERA, A. **Guía teórica y práctica de morfología de la fibra**. Mérida – Venezuela: Universidad de Los Andes, 2002. 48p.

MURAKAMI, C.H. O bambu: materia prima do futuro. **Boletim Florestal**, São Paulo, v. 1, n. 6, p. 5, dez. 2007

NETTO, L.G.; GIANNETTI, B.F.; ALMEIDA, C.M.; BONILLA, S.H. Determinação dos fluxos de CO₂ de uma plantação comercial de bambu no Brasil: Oportunidades para a diminuição da emissão de CO₂. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 15., 2008, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2008. 1 CD-ROM.

NIGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** Curitiba. 2005. 160p. Tese de (Doutorado em Recursos Florestais)- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

PARSONS, J.L. **The sulfite process: modern pulp and paper making**. New York: Reinhold Publ., 1960. 215 p.

PEIXOTO, M.A.; ANDRADE, M.A.; KOZAK, N.R. Tecnologia de polpação Lo-Solids® e a experiência da VCP usando o processo com eucalipto. In: SEMINÁRIO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 2, 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1999. p. 37-51.

PEREIRA, M.A.R.; BERHALDO, A.L. **Bambu de corpo e alma**. Bauru: Editora Canal 6, 2007. 239 p.

REZENDE, M.A.; ESCOBEDO, J.F.; FERRAZ E.S.B. Retratibilidade volumétrica e densidade aparente da madeira em função da umidade. **IPEF**, Piracicaba, n. 39, p. 33-40, ago. 1988.

ROBLES, Y.A. M. **Utilização de antraquinona e polissulfetos como aditivos do processo Kraft para produção de celulose de Eucalyptus**. 1996. 115 p. Tese (Mestrado em Recursos Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

RYDHOLM, S.A. **Pulping processes**. New York: Interscience Publ., 1965. 1269 p.

RYDHOLM, S.A.; LAGERGREN, S. **On the delignification reactions of the technical cook**. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, v. 62, p. 103-108, 1959.

SANTOS, S.R. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 178 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SANYER, N.; CHIDESTER, G.H. Processing aspects of pulping. In: BROWNING, B.L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. chap. 10, p. 441-534.

SBRT - SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. **Cultura de bambu**. Disponível em: < <http://www.respostatecnica.org.br/resposta.do/crtebambusal>> Acesso em: 15 out. 2009.

SHIMOYAMA, V.R.S.; WIECHETECK M.S.S. Características da Madeira e da pasta termomecânica de *Pinus patula* var. *tecunumanii* para produção de papel imprensa. **Série Técnica IPEF**, Piracicaba, v. 9, n. 27, p. 63-80, ago. 1993.

SILVA F.J.; DE ALMEIDA, J.M. Avaliação técnica do uso de antraquinona na polpação Kraft e suas perspectivas econômicas In: CONGRESSO DA ABTCP, 28., 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP. 1 CD-ROM.

SILVA JÚNIOR, F. **Polpação kraft de eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante**. 1997. 184 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SILVA JÚNIOR, F.G.; RESENDE, A.; TONELLI, E., SANTOS, J.T.; ZÓLIO, A. Experiências industriais da Votorantim Celulose e Papel na polpação Kraft com uso de antraquinona e surfactante. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 30., 1997. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1997. p. 191.

SILVA, F.J., GOMIDE, J.L., COLODETTE, J.L. Effects of sulfidity and anthraquinone on methylmercaptan emission, methanol production, chemical characteristics and bleachability of the Eucalyptus kraft pulp. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS - POSTER PRESENTATIONS.7., 2001. Viçosa. **Proceedings...** UFV, Viçosa, p. 123, 2001a.

SILVA, F.J., GOMIDE, J.L., COLODETTE, J.L., OLIVEIRA FILHO, A.C. Efeito da redução de sulfidez, com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 34., 2001. São Paulo: **Anais...** São Paulo ABTCP, 2001b.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTR. **Test methods.** Atlanta: Tappi Press. 2007. 2 v.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J.C.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa Kraft. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 1-5, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Determinação Simultânea de Extrativos Totais, Lignina e Holocelulose

1. Pesar o equivalente a 2g a.s. de serragem e transferir para saquinho de papel filtro;
2. Colocar a amostra no corpo do extrator;
3. Fazer a extração com álcool:tolueno (1:2) e álcool 96° GL, durante 8 horas em cada solvente, deixando secar ao ar após cada extração;
4. Ligar o banho-maria e mantê-lo em ebulição;
5. Transferir toda a serragem do saquinho para erlenmeyer de 250mL;
6. Adicionar 100mL de água destilada e colocar o erlenmeyer no banho-maria (que já deverá estar fervendo) e cobri-lo com papel alumínio;
7. Agitar suavemente a cada 15 minutos;
8. Após uma hora filtrar através de cadinho de vidro tarado, transferindo toda a serragem do erlenmeyer para o cadinho;
9. Lavar (descontinuamente) o cadinho com 250mL de água quente (quase fervendo);
10. Mantê-lo na estufa até peso constante (normalmente deixa-se de um dia para o outro);
11. Retirar o cadinho da estufa, esperar esfriar em dessecador e pesar;
12. Calcular a percentagem de extrativos através da eq. (7):

$$\%ExtrativosTotais = \frac{2 - (\text{peso a. s. serragem})}{2} * 100 \quad (7)$$

13. Pesar 300mg da serragem livre de extrativos e transferir para erlenmeyer de 250mL;
14. Adicionar 3mL de H₂SO₄ 72% (resfriado a 10-12°C);
15. Manter em banho-maria a 30 ± 2°C durante 1 hora, misturando freqüentemente com auxílio de bastonete;
16. Retirar do banho-maria e adicionar 84 mL de água destilada quente;
17. Colocar o erlenmeyer em autoclave, devidamente vedado com papel alumínio, e regular para 118°C (27psi) durante 50 minutos;
18. Filtrar através de cadinho sinterizado tarado, fazendo um fundo com papel de filtro, transferir toda a lignina do erlenmeyer para o cadinho;

19. Lavar com 700mL de água quente;
20. Não descartar o filtrado para determinação da lignina solúvel;
21. Levar os cadinhos em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ até peso constante;
22. Retirar o cadinho da estufa, esperar esfriar em dessecador e pesar, calcular a percentagem de lignina insolúvel conforme a eq. (8):

$$\%LigninaSolúvel = \frac{\text{Peso Seco Final}}{300} * 100 \quad (8)$$

23. Do filtrado obtido, transferir para balão volumétrico de 1000mL e completar o volume com água destilada;
24. Preparar prova em branco, diluindo 3mL de ácido sulfúrico 72% para 1000mL;
25. Utilizando cubeta de quartzo e a prova em branco, ajustar o espectrofotômetro em absorbância no comprimento de onda 215nm e 280nm ;
26. Prosseguir com a leitura dos filtrados
27. Calcular a percentagem de lignina insolúvel através da seguinte eq. (9):

$$\%Lignina Insolúvel = \frac{(4,53 * (abs215\text{nm} - Branco)) - (abs280\text{nm} - Branco)}{300 * \text{Peso a.s. Inicial}} * 100 \quad (9)$$

28. Calcular a percentagem de lignina total somando-se a percentagem de lignina insolúvel e solúvel;
29. Calcular o valor de holocelulose através da eq. (10):

$$\%Holocelulose = 100 - \%LigninaSolúvel - \%ExtrativosTotais \quad (10)$$

APÊNDICE B

Preparo do licor ácido bissulfito-base magnésio

Preparar uma solução de óxido de magnésio (MgO) em água destilada a temperatura ambiente, dissolvendo 28g por litro de água com a ajuda de um mixer ou liquidificador. A solução deverá ter uma densidade aproximada de 1,02g/mL. Dentro de uma capela borbulhar nesta solução o SO₂ em forma de gás agitando constantemente com um agitador magnético até que o pH da solução atinja um valor aproximado de 4,00.

O produto demarcado como “A”; MgO usado neste trabalho foi o OXIMAX® USP, tipo 3721 da Buschle & Lepre, de uso farmacêutico, com 98% de pureza, densidade aparente de 0,21 g/cm³ e umidade inferior ao 0,5%. Na figura 33 estão apresentadas as diferentes fases do processo de preparo do licor. É bom ressaltar que ocorre uma reação exotérmica, a qual atinge aproximadamente 50 °C, com uma velocidade de cerca dos 3,2 °C/min.

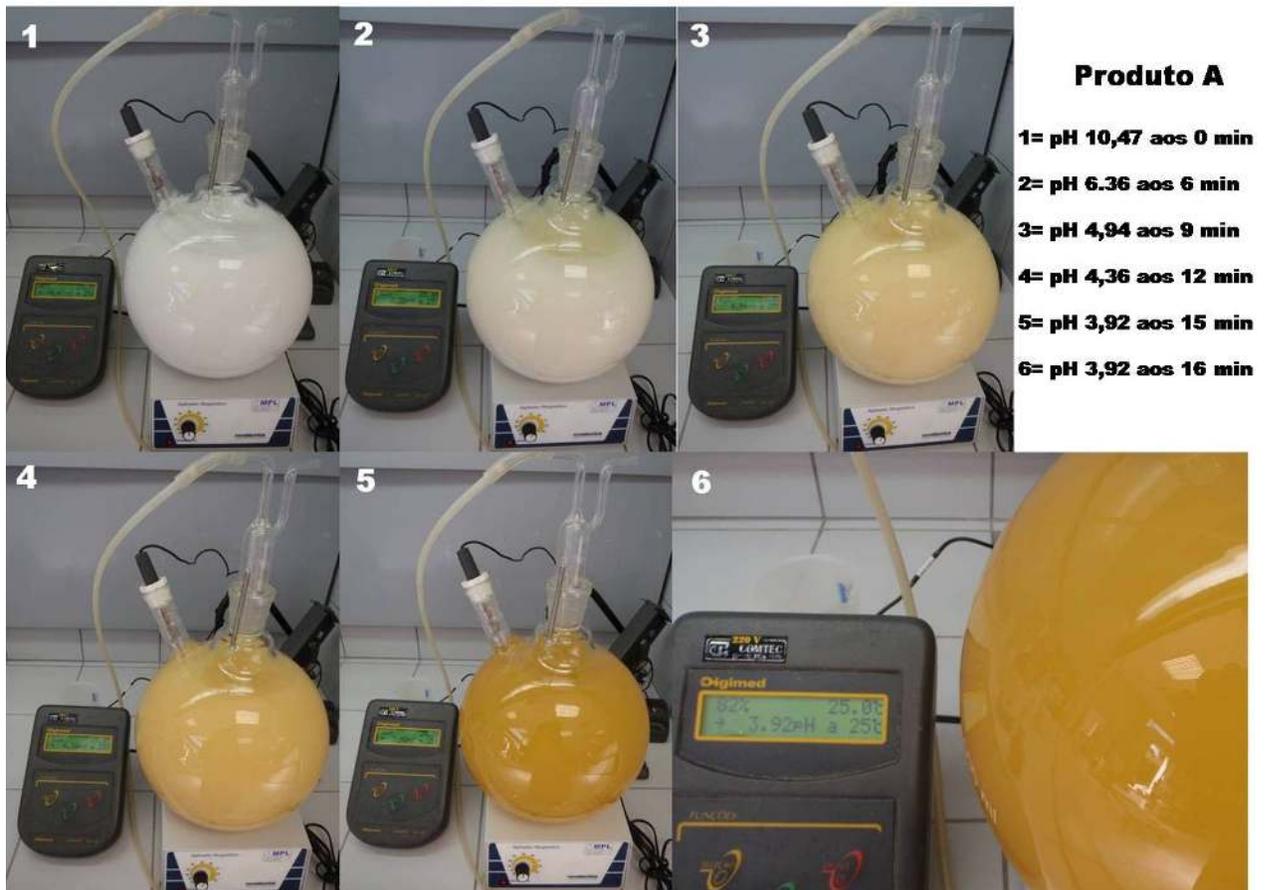


Figura 26 - Fases do preparo de licor branco para cozimentos com o processo de polpação bissulfito-base magnésio

APÊNDICE C

Deslignificação da madeira ao longo do processo de polpação

Foi realizado um estudo da cinética da deslignificação da madeira ao longo dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito, analisando-lo em todas as etapas da polpação.

A análise de lignina no licor negro consiste na diluição da amostra em água deionizada 1000 vezes e leitura da absorvância a 280 *nm* em aparelho espectrofotômetro UV, determinando então, a concentração da lignina dissolvida no licor através da eq. (11):

$$Lignina \left(\frac{g}{L} \right) = 0,043 * abs(280nm) * 1000 \quad (11)$$